



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ ELEKTRONIKI,
TELEKOMUNIKACJI I INFORMATYKI



Imię i nazwisko autora rozprawy: mgr inż. Paweł Kalinowski
Dyscyplina naukowa: elektronika

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Zastosowanie metod eksploracji danych do analizy odpowiedzi czujników gazu

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Utilization of the data mining techniques for the analysis of the gas sensors responses

Promotor
<i>podpis</i>
dr hab. inż. Piotr Jasiński, prof. nadzw. PG
Promotor pomocniczy
<i>podpis</i>
dr inż. Grzegorz Jasiński

Gdańsk, rok 2017

Podziękowania

*Dziękuję Promotorowi, **dr hab. inż. Piotrowi Jasińskiemu, prof. nadzw. PG** oraz Promotorowi pomocniczemu, **dr inż. Grzegorzowi Jasińskiemu** za stworzenie warunków do realizacji badań, okazaną pomoc, nieocenione rady, inspirujące rozmowy i motywowanie do pracy.*

*Ogromnie Dziękuję **Rodzinie i Bliskim** za okazane wsparcie i towarzyszenie mi podczas realizacji niniejszej rozprawy w chwilach zarówno przyjemnych, jak i trudnych.*

*Rozprawę dedykuję mojemu **śp. Ojcu Chrzestnemu, Henrykowi Gutowi-Mostowemu**, dziękując za inspirację w wyborze kierunku rozwoju.*

Spis treści

Spis treści.....	3
Wykaz skrótów i oznaczeń.....	5
1. Wprowadzenie	7
1.1. Części składowe elektronicznego systemu rozpoznawania gazu.....	10
Czujniki gazu.....	10
Sposoby dostarczania gazu do komory pomiarowej	17
Zasilanie czujników i akwizycja danych pomiarowych.....	20
1.2. Wybrane problemy badawcze związane z czujnikami gazu	22
1.3. Cel, tezy i założenia pracy.....	32
2. Metody analizy danych w elektronicznym systemie rozpoznawania gazu	34
2.1. Koncepcja systemu analizy danych w ESRG	35
Dane z pomiarów czujnikowych	37
Wstępne przetwarzanie danych	39
Reprezentacja gazu w postaci cech	41
Analiza Składowych Głównych	45
2.2. Metody klasyfikacji i regresji danych z pomiarów czujnikowych.....	47
Metoda k-najbliższych sąsiadów.....	47
Metoda LDA.....	48
Metoda cząstkowych najmniejszych kwadratów	48
Maszyna wektorów nośnych	50
Sztuczne sieci neuronowe	51
Miary efektywności metod klasyfikacji i regresji	53
3. Analiza sygnałów wyjściowych czujnika elektrokatalitycznego.....	55
3.1. Konstrukcja i pomiary czujnika	55
3.2. Zakres prac badawczych	60
3.3. Przygotowanie danych do analizy.....	61
3.4. Wstępne przetwarzanie danych pomiarowych i analiza PCA.....	63
3.5. Efektywność metod detekcji gazów	66
Klasyfikacja metodami PLS-DA oraz SVM	67
Klasyfikacja z wykorzystaniem sztucznej sieci neuronowej	71

Klasyfikacja na podstawie cech z krzywej prądowo-napięciowej	77
3.6. Redukcja wymiaru odpowiedzi prądowej czujnika	81
Przygotowanie zbiorów danych	81
Scenariusz analizy	82
Wyznaczanie ograniczonej liczby punktów w obserwacji.....	84
Porównanie skuteczności klasyfikacji.....	86
3.7. Podsumowanie rozdziału.....	89
4. Analiza sygnałów wyjściowych czujników rezystancyjnych.....	91
4.1. Matryca czujników gazu i stanowisko pomiarowe	91
4.2. Zakres prac badawczych	94
4.3. Dryft sygnału w czujnikach TGS	96
Niestabilność związana z wpływem temperatury	98
Korekcja wpływu temperatury	99
Niestabilność związana z wpływem wilgotności względnej.....	101
Korekcja wpływu wilgotności względnej	107
4.4. Dynamiczne pomiary matrycy czujników metodą <i>stop-flow</i>	109
Stanowisko pomiarowe	109
Wpływ prędkości przepływu gazu na odpowiedzi czujników	112
Przykładowe wyniki pomiarów dynamicznych	113
4.5. Pomiary stabilnościowe czujników TGS	115
Scenariusz analizy i zbiory danych	116
Selekcja cech i weryfikacja modelu	117
Odpowiedzi czujników na obecność NO ₂ i wilgotności względnej.....	118
Regresja PLS	123
4.6. Temperaturowa modulacja czujnika rezystancyjnego	129
Stanowisko pomiarowe i odpowiedzi czujnika.....	130
Analiza danych pomiarowych	131
5. PODSUMOWANIE.....	136
BIBLIOGRAFIA	140
Dodatek – Dorobek naukowy mgr inż. Pawła Kalinowskiego.....	150

Wykaz skrótów i oznaczeń

Wykaz oznaczeń

A	Amplituda względna
c_i	Stężenie gazu wyznaczone przez model regresji
\hat{c}_i	Wzorcowe stężenie gazu
CC	Udział poprawnych klasyfikacji
E, F	Macierz błędu
I^{norm}	Macierz odpowiedzi prądowych czujnika elektrokataltycznego po normalizacji
I^{skal}	Macierz odpowiedzi prądowych czujnika elektrokataltycznego po autoskalowaniu
K	Macierz koordynatów składowych głównych
$Kurt$	Kurtoza
L	Macierz ładunków PCA
max	Wartość maksymalna
$mean, \mu$	Wartość średnia
min	Wartość minimalna
N_{NO_2}	Znormalizowana odpowiedź czujnika na obecność ditlenku azotu
N_p	Liczba poprawnie przypisanych obserwacji
N_{RH}	Znormalizowana odpowiedź czujnika na obecność wilgotności względnej
N_w	Liczba wszystkich obserwacji
P, Q	Macierz ładunków PLS
R_{max}	Maksymalna wartość rezystancji czujnika z pomiarów dynamicznych
R_{min}	Minimalna wartość rezystancji czujnika z pomiarów dynamicznych
R^{norm}	Unormowana wartość rezystancji
R_{SP}	Rezystancja czujnika w syntetycznym powietrzu
R_{stat}	Macierz odpowiedzi czujników z pomiarów statycznych
$RMSE$	Pierwiastek z błędu średniokwadratowego
Sk	Skośność
S_{odp}	Znormalizowane odpowiedzi czujników
std, σ	Odchylenie standardowe

$Surf$	Pole powierzchni pod krzywą
T	Macierz wyników PLS
$V_{A,B,C}$	Prędkość przepływu gazu w kanale A, B lub C toru pomiarowego
$w_{1,2,3,4}$	Wektory wykorzystywane do analizy regresji PLS zawierające odpowiedzi czujników z pomiarów statycznych oraz dynamicznych
x_i, x_i'	Wiersze przekształconej macierzy w metodzie SVM
γ	Parametr radialnej funkcji jądrowej w metodzie SVM
ε	Funkcja straty

Wykaz akronimów

ANN	<i>Artificial Neural Network</i>	Sztuczna sieć neuronowa
ESRG	<i>Electronic gas recognition system</i>	Elektroniczny system rozpoznawania gazu
k-NN	<i>k-nearest neighbors</i>	Metoda k-najbliższych sąsiadów
LDA	<i>Linear Discriminant Analysis</i>	Liniowa analiza dyskryminacyjna
LS-SVM	<i>Least Squares Support Vector Machines</i>	Maszyna wektorów nośnych według kryterium najmniejszych kwadratów
MOX	<i>metal oxide</i>	Tlenek metalu
PCA	<i>Principal Components Analysis</i>	Analiza składowych głównych
PLS	<i>Partial Least Squares</i>	Regresja cząstkowych najmniejszych kwadratów
PLS-DA	<i>Partial Least Squares Discriminant Analysis</i>	Analiza dyskryminacyjna metodą cząstkowych najmniejszych kwadratów
RH	<i>Relative humidity</i>	Wilgotność względna
SA	<i>Synthetic Air</i>	Syntetyczne powietrze
SVM	<i>Support Vector Machines</i>	Maszyna wektorów nośnych
TGS	<i>Taguchi Gas Sensor</i>	Czujnik półprzewodnikowy Taguchi firmy Figaro

1. Wprowadzenie

Przyrządy elektroniczne, które umożliwiają identyfikację mierzonego gazu, bądź mieszaniny gazów, poprzez wykorzystanie czujników gazu oraz odpowiednio dobranych metod analizy danych pomiarowych, w literaturze potocznie nazywane są „elektronicznymi nosami”. Badania nad rozwojem tych urządzeń prowadzone są od ponad trzydziestu lat, od początku lat osiemdziesiątych XX wieku [1]. K. Persaud oraz G. Dodd przedstawili wtedy koncepcję wykorzystania matrycy częściowo selektywnych czujników gazu oraz metod analizy wyników pomiarów w celu rozpoznania rodzaju oraz stężenia zmierzonego gazu. Rozwiązanie, które zaproponowali, w ogólnym schemacie pozostaje niezmiennie do dnia dzisiejszego i jest przedmiotem wielu badań i opracowań naukowych [2]–[4]. Zaproponowana koncepcja polega na wykorzystaniu analogii do ludzkiego zmysłu powonienia. Matryca czujników gazu pełni rolę receptorów węchowych i odpowiada za generację sygnałów, które trafiają do układów przetwarzania danych. Elektroniczne układy przetwarzania danych i kondycjonowania sygnałów są odpowiednikiem opuszków węchowych. Wstępnie przetworzony sygnał poddawany jest dalszej analizie przy pomocy metod matematycznych, co stanowi analogię do roli ludzkiego mózgu, którego zadaniem jest rozpoznawanie poszczególnych zapachów. W zaproponowanym „elektronicznym nosie” identyfikacja zmierzonego lotnego związku następuje na podstawie wyniku działania zastosowanych metod rozpoznawania wzorców. System zawiera bazę danych wzorców odpowiedzi czujników, nazywanych „chemicznymi odciskami palca”, reprezentujących poszczególne gazy i jest zdolny do identyfikacji tych związków, których wzorce wykorzystano w procesie uczenia. Zazwyczaj jest to kilka rodzajów lotnych związków, bądź typów zapachów. Dla porównania, ludzki zmysł powonienia umożliwia rozróżnienie biliona różnych zapachów [5]. Pokazuje to, że na obecnym etapie rozwoju technologicznego „elektroniczne nosy” daleko odbiegają możliwościami od biologicznego układu węchowego. Z tego powodu, zdaniem autora niniejszej rozprawy, bardziej zasadne jest stosowanie nazwy Elektroniczne Systemy Rozpoznawania Gazu (ESRG), bądź czujnikowe systemy pomiarowe i te nazwy będą wykorzystywane w dalszej części pracy.

Elektroniczne systemy rozpoznawania gazu, ze względu na swoje zalety znajdują zastosowanie w wielu obszarach działalności człowieka. Przyrządy te dają możliwości detekcji związków, których człowiek nie jest w stanie wyczuć, takich jak np. bezwonne trujące gazy, które mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia i życia [6]. Niewątpliwe zalety tego

rodzaju przyrządów, mianowicie niski koszt, niewielkie wymiary i mobilność sprawiają, że elektroniczne systemy rozpoznawania gazu stanowią atrakcyjną alternatywę dla innych rozwiązań, takich jak np. chromatografia gazowa, bądź spektroskopia masowa. Zaawansowane systemy analityczne umożliwiające precyzyjną detekcję i identyfikację składników powietrza charakteryzują się wysokimi kosztami zakupu i eksploatacji, co stanowi ograniczenie w ich powszechnym stosowaniu. Dodatkowo nie są to urządzenia mobilne i możliwość ich wykorzystania często ograniczona jest do warunków laboratoryjnych. Konieczność pobrania próbki gazu i jej późniejszej analizy w laboratorium uniemożliwia stosowanie tych instrumentów analitycznych w aplikacjach, w których wymagana jest szybka identyfikacja składników mieszaniny gazowej, często w czasie rzeczywistym. Przykładem są systemy monitoringu imisji związków gazowych w sytuacjach, w których istnieje konieczność wykrycia niekontrolowanej emisji gazu, która może prowadzić do eksplozji [7]. Tych ograniczeń pozbawione są elektroniczne systemy wykorzystujące czujniki gazu. Umożliwiają one dokonywanie pomiarów w środowisku pracy, bez konieczności przesyłania próbek do laboratorium. Dodatkowo, urządzenia wykorzystujące czujniki gazu umożliwiają szybką analizę wyników pomiarów, nawet w czasie rzeczywistym, co jest kluczowe w wielu zastosowaniach.

Istnieje wiele doniesień literaturowych, w których opisane są potencjalne zastosowania elektronicznych systemów rozpoznawania gazu. Wykorzystywane są między innymi w przemyśle spożywczym do kontroli jakości produktów [8]–[11]. Dzięki wykorzystaniu tego rodzaju urządzeń możliwa jest ocena świeżości produktów spożywczych, bądź utrzymanie jakości produkcji poprzez monitoring powtarzalności właściwości produktów, np. win. Innym zastosowaniem elektronicznych systemów rozpoznawania gazu są aplikacje służące do ochrony zdrowia i życia, np. detekcja substancji niebezpiecznych lub wybuchowych [6], [7], [12]–[14]. Z uwagi na możliwość wykonywania pomiarów składu mieszaniny gazowej, np. powietrza atmosferycznego w terenie, potencjalnym zastosowaniem elektronicznych analizatorów składu gazu jest monitoring jakości powietrza. W dzisiejszych czasach obserwowany jest ciągły wzrost zanieczyszczenia powietrza i istnieje wyraźna potrzeba monitorowania toksycznych lotnych związków emitowanych do atmosfery [15]–[20]. Duży potencjał aplikacyjny elektronicznych systemów rozpoznawania gazu obserwowany jest również w medycynie [21]–[27]. Liczne publikacje świadczą o intensywnych badaniach nad możliwością detekcji chorób na podstawie analizy oddechu. Urządzenia wyposażone

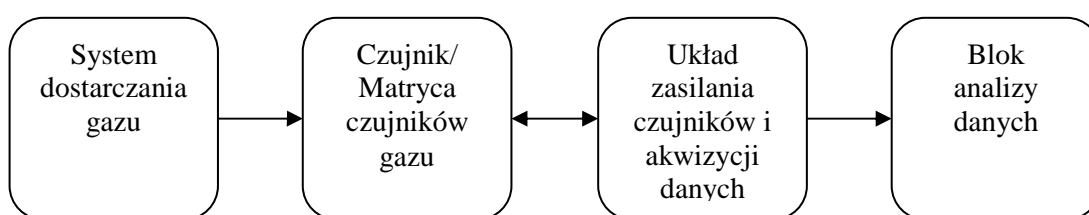
w czujniki gazu umożliwiają detekcję między innymi nowotworów płuc, chorób metabolicznych (np. cukrzyca), czy nawet schorzeń psychicznych, takich jak schizofrenia [28]. Wymienione wyżej zastosowania świadczą o dużym potencjale aplikacyjnym elektronicznych systemów rozpoznawania gazów. Dlatego też istnieje ciągła konieczność prowadzenia badań nad rozwojem tych urządzeń [29]–[31]. Wciąż można rozpoznać wiele istotnych problemów, które uniemożliwiają wprowadzenie na rynek tego rodzaju urządzeń jako niezawodnych i wiarygodnych urządzeń pomiarowych.

Niniejsza praca skupia się na wykorzystaniu metod eksploracji danych wykorzystanych w celu analizy odpowiedzi czujników gazu. Problemy badawcze poruszane w rozprawie obejmują wykorzystanie metod analizy danych w celu detekcji różnych rodzajów lotnych zanieczyszczeń powietrza przy pomocy pojedynczego czujnika elektrokatalitycznego oraz możliwości optymalizacji procedury pomiarowej tego rodzaju czujnika. Druga część badań dotyczy zmniejszenia wpływu czynników powodujących niestabilność odpowiedzi komercyjnych, rezystancyjnych czujników półprzewodnikowych TGS firmy Figaro, dzięki wykorzystaniu odpowiednich metod przetwarzania i analizy danych pomiarowych. Część teoretyczna rozprawy składa się z rozdziału 1 i 2. W dalszej części rozdziału 1 przedstawiono opis części składowych typowego elektronicznego systemu rozpoznawania gazu. Ponieważ część eksperymentalna niniejszej rozprawy dotyczy badań związanych z analizą danych pochodzących z dwóch rodzajów czujników danych, tzn. elektrochemicznego czujnika elektrokatalitycznego oraz komercyjnych, rezystancyjnych, półprzewodnikowych czujników TGS firmy Figaro, opis teoretyczny poruszanych problemów naukowych umieszczono w podrozdziale 1.2. Zwieńczenie rozdziału 1 zawiera zdefiniowanie celu oraz tezy pracy wraz z nakreśleniem zakresu prac doświadczalnych, których wyniki przedstawiono w rozdziale 3 i 4. Rozdział 2 stanowi opis metod analizy danych stosowanych w elektronicznych systemach rozpoznawania gazu. Rozprawę wieńczy rozdział 5, zawierający podsumowanie oraz wnioski końcowe.

1.1. Części składowe elektronicznego systemu rozpoznawania gazu

Przedstawiony na rys. 1 schemat typowego elektronicznego systemu rozpoznawania gazu składa się z czterech głównych elementów:

- systemu dostarczania gazu do komory pomiarowej,
- czujnika lub matrycy czujników gazu,
- układu zasilania czujników i akwizycji danych pomiarowych,
- oprogramowania do analizy danych pomiarowych.



Rys. 1. Schemat blokowy elektronicznego systemu rozpoznawania gazu.

Każdy z wymienionych elementów składowych determinuje efektywność ESRG, rozumianą jako poprawną detekcję rodzaju gazu lub predykcję stężenia z jak najmniejszym błędem predykcji. Z punktu widzenia metod analizy danych wykorzystywanych w tego rodzaju systemach, każdy z podsystemów umożliwia wyznaczenie unikalnych cech reprezentujących poszczególne rodzaje gazu oraz jego stężenie [32]. Odpowiedź ESRG, która powinna wskazywać rodzaj oraz stężenie mierzonego gazu, zależy od wyniku obliczeń wykonywanych przez oprogramowanie do analizy danych pomiarowych. Ponieważ tematyka rozprawy doktorskiej dotyczy badań związanych z wykorzystaniem metod analizy danych w ESRG, dlatego też wykorzystywane w tych systemach metody opisano szczegółowo w kolejnym rozdziale niniejszej pracy pt. *Metody analizy danych w elektronicznym systemie rozpoznawania gazu*. W dalszej części rozdziału znajduje się opis pozostałych składowych ESRG.

Czujniki gazu

Najważniejszym elementem elektronicznego systemu rozpoznawania gazu są czujniki gazu. Zadaniem czujników jest odbieranie i przekształcanie informacji o badanym obiekcie na sygnał, który jest możliwy do interpretacji. Czujniki gazu, według definicji [33], przekształcają informację chemiczną o mierzonej gazie w sygnał użyteczny analitycznie. Źródłem informacji chemicznej może być reakcja chemiczna lub zachodzący w obiekcie

proces wynikający z właściwości fizycznych badanego układu.

Parametry analityczne czujników

Czujniki gazu charakteryzują parametrami użytkowymi takimi jak [34],[35]:

- **czułość** (*ang. sensitivity*) - stosunek zmian sygnału wyjściowego czujnika spowodowany zmianą stężenia mierzonego gazu,
- **selektywność** (*ang. selectivity*) - parametr określający zdolność czujnika do detekcji pojedynczego związku, pomimo obecności innych interferentów,
- **stała czasowa** (*ang. time constant*) - czas, po którym wartość odpowiedzi czujnika na pobudzenie skokowe osiągnie 63% wartości w stanie ustalonym. W praktyce niemożliwe jest wyznaczenie wartości tego parametru, z uwagi na brak możliwości zapewnienia skoku jednostkowego pobudzenia, jakim jest dostarczenie próbki gazowej do komory pomiarowej, dlatego podczas charakteryzacji czujników stosuje się parametr *czas odpowiedzi*.
- **czas odpowiedzi** (*ang. response time*) - czas, po którym odpowiedź czujnika na skokową zmianę stężenia badanego gazu osiągnie określoną wartość odpowiedzi w stanie ustalonym. Najczęściej wykorzystuje się 90% oraz 95% wartości w stanie ustalonym (oznaczane jako t_{90} oraz t_{95}),
- **granica oznaczalności** (*ang. detection limit*) - najmniejsze możliwe do oznaczenia stężenie mierzonego gazu,
- **zakres dynamiczny** (*ang. dynamic range*) - parametr określający zakres między maksymalną i minimalną wartością stężeń, przy których czułość jest różna od zera,
- **czas życia** (*ang. life time*) - przedział czasu, w którym czujnik zachowuje swoje parametry użytkowe,
- **stabilność i powtarzalność** (*ang. stability and repeatability*) - parametry określające zdolność czujnika do uzyskiwania tej samej wartości sygnału wyjściowego podczas pomiaru gazu w takim samym stężeniu podczas pomiarów dokonywanych w odstępach czasu.

W praktyce nie jest możliwe wytworzenie idealnego czujnika, który charakteryzowałby się jednocześnie wysoką czułością, dużą selektywnością, długim czasem życia, dużym zakresem dynamicznym, wysoką stabilnością oraz małymi wartościami czasu odpowiedzi

i granicą oznaczalności. Rozwój technologii sensorowej jest w chwili obecnej bardzo intensywny i cały czas prowadzone są badania nad nowymi konstrukcjami czujników z dobrymi parametrami użytkowymi.

Zasada działania i klasyfikacja czujników gazu

Czujniki gazu składają się z dwóch elementów: receptora oraz przetwornika [36]. Zadaniem części receptorowej jest odbiór oraz przekształcanie informacji chemicznej w energię, która zmienia właściwości czujnika w taki sposób, aby zmiana była mierzalna dla przetwornika. Istotne jest zapewnienie maksymalnej czułości oraz selektywności rozpoznawanych cząstek mierzonych substancji, które często występują w bardziej złożonych mieszaninach. Pożądaną cechą części receptorowej jest również duża szybkość zachodzących procesów chemicznych lub fizycznych. Część receptorowa, w zależności od wykorzystywanego zjawiska, umożliwia identyfikację mierzonej mieszaniny gazowej w wyniku:

- reakcji chemicznej, w której następuje wytworzenie mierzalnej ilości produktów tej reakcji z udziałem oznaczanej substancji,
- procesu biochemicznego, który stanowi sygnał czujnika (biosensora),
- zmiany parametrów fizycznych sensora. Zmianie może ulegać np. masa, temperatura, potencjał elektrochemiczny, rezystancja, widmo promieniowania optycznego bądź czas gaszenia fluorescencji.

Drugą część składową czujnika stanowi przetwornik. Zadaniem przetwornika jest konwersja zmiany właściwości czujnika spowodowanej przez oznaczaną substancję w receptorze najczęściej na sygnał elektryczny (rzadziej na optyczny lub akustyczny). Sygnały generowane w przetworniku mogą przyjąć postać zmian:

- natężenia prądu elektrycznego,
- siły elektromotorycznej,
- rezystancji,
- pojemności,
- natężenia promieniowania optycznego,
- częstotliwości i przesunięcia fazowego fali akustycznej.

Ze względu na wykorzystywaną zasadę pomiaru czujniki gazu dzieli się na:

- grawimetryczne,

- termiczne,
- optyczne,
- elektrochemiczne,
- elektryczne.

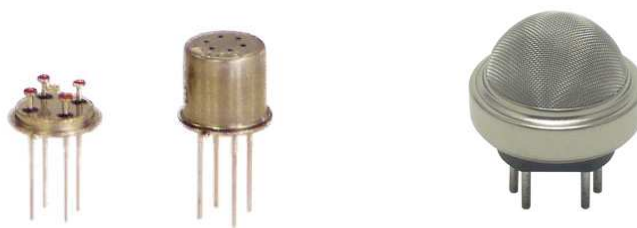
W elektronicznych systemach rozpoznawania gazu najczęściej wykorzystywane są czujniki należące do dwóch ostatnich wymienionych grup. W elektrycznych czujnikach gazu sygnał wyjściowy przyjmuje postać zmian wielkości elektrycznej spowodowanej przez lotne substancje w otoczeniu czujnika. Informacja o mierzonym gazie przyjmuje formę różnicy potencjałów, rezystancji, natężenia prądu, impedancji, itp. Z kolei w czujnikach elektrochemicznych źródłem sygnału jest oddziaływanie pomiędzy oznaczanym składnikiem a elektrodą. Badania przedstawione w niniejszej pracy dotyczą analizy odpowiedzi zarówno komercyjnych rezystancyjnych czujników TGS firmy Figaro, jak i czujnika elektrokatalitycznego, który należy do grupy czujników elektrochemicznych. Dlatego też w dalszej części rozdziału skupiono się na opisie tych dwóch rodzajów czujników.

Rezystancyjne czujniki gazu

Sygnał wyjściowy czujników rezystancyjnych przyjmuje formę zmian rezystancji w zależności od stężenia mierzonego gazu. Dlatego też można powiedzieć, że są to czułe chemicznie rezystory (chemorezystory). Zbudowane są z materiałów półprzewodnikowych będących tlenkami metali (MOX) wraz dodatkowymi materiałami, takimi jak domieszki lub katalizatory. Czujniki rezystancyjne składają się z czterech głównych elementów składowych [36]:

- elementu receptorowo-przetwornikowego,
- podłoża, na którym osadzono warstwy czułe na lotne związki,
- grzejnika, którego zadaniem jest zapewnienie odpowiedniej temperatury pracy czujnika dzięki przyłożeniu odpowiedniej wartości napięcia do elektrod grzejnika,
- elektrod pomiarowych, które umożliwiają pomiar sygnału wyjściowego czujnika.

Dodatkowo, komercyjnie dostępne czujniki umieszczone są w obudowie, której zadaniem jest ochrona warstwy czułej chemicznie przed uszkodzeniami. Przykłady takich konstrukcji pokazane są na rys. 2.



Rys. 2. Przykładowe konstrukcje czujników TGS firmy Figaro. Czujnik TGS 2600 bez pokrywy ochronnej oraz z pokrywą (z lewej) oraz czujnik TGS 826 (z prawej) [37].

Zasada działania półprzewodnikowych czujników gazu jest złożonym procesem i opiera się na wykorzystaniu szeregu zjawisk, takich jak chemisorpcja, dyfuzja oraz desorpcja gazów [36]. W czystym powietrzu, gdy materiał półprzewodnikowy zostaje podgrzany do odpowiednio wysokiej temperatury, zachodzi chemisorpcja tlenu na powierzchni warstwy półprzewodnika. Prowadzi to do wytworzenia barier potencjału między ziarnami półprzewodnika i powstania dużej rezystancji, gdyż zablokowany jest przepływ nośników ładunku. Opisywana sytuacja zachodzi w przypadku czujników, w których materiałem gazoczułym jest półprzewodnik typu n, gdzie nośnikami ładunków są elektrony. W obecności gazu redukującego (np. NH_3 , H_2S , SO_2), zachodzi reakcja tych związków z zaadsorbowanym tlenem. Produkty tych reakcji ulegają desorpcji, co powoduje zmniejszenie ilości zaadsorbowanego tlenu na powierzchni półprzewodnika. Dochodzi do obniżenia barier energetycznych między ziarnami półprzewodnika i zmniejszenia wartości rezystancji. Zmiany wysokości bariery potencjału stanowią sygnał pomiarowy czujnika i niosą informację o mierzonym gazie. Odwrotna sytuacja zachodzi w wypadku obecności gazu utleniającego (np. NO_2 lub O_3). Produkty reakcji powodują zwiększenie ilości zaadsorbowanego tlenu na powierzchni półprzewodnika, zwiększenie bariery potencjału i w efekcie wzrost wartości rezystancji względem rezystancji obserwowanej w czystym powietrzu. W wypadku materiałów półprzewodnikowych typu p, gdzie nośnikami ładunku są dziury, obecność gazu redukującego powoduje wzrost wartości rezystancji, zaś obecność gazu utleniającego powoduje spadek wartości rezystancji czujnika [38].

Tabela 1. Rodzaj zmian odpowiedzi czujników rezystancyjnych w obecności gazów utleniających i redukujących w zależności od typu przewodnictwa materiału półprzewodnikowego [38].

Rodzaj przewodnictwa	Gaz utleniający	Gaz redukujący
Typ n	Wzrost rezystancji	Spadek rezystancji
Typ p	Spadek rezystancji	Wzrost rezystancji

W tabeli 1 umieszczono podsumowanie rodzaju zmian odpowiedzi czujników w obecności gazów utleniających oraz redukujących w zależności od rodzaju przewodnictwa materiału półprzewodnikowego, zaś w tabeli 2 przedstawiono zestawienie materiałów wykorzystywanych do konstrukcji czujników ze względu na typ przewodnictwa.

Tabela 2. Zestawienie materiałów półprzewodnikowych w zależności od typu przewodnictwa [38].

Rodzaj przewodnictwa	Tlenek metalu
Typ n	ZnO, TiO ₂ , WO ₃ , SnO ₂ , In ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ , ZrO ₂
Typ p	Y ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , CeO ₂ , Mn ₂ O ₃ , NiO, PdO, Ag ₂ O, Bi ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , TeO ₂

Czujniki półprzewodnikowe są szeroko stosowane w systemach detekcji gazu. Cieszą się zainteresowaniem ze względu na swoje właściwości eksploatacyjne, gdyż mają nieskomplikowaną budowę, niewielkie rozmiary, są wytrzymałe mechanicznie i nie wymagają skomplikowanego układu zasilania i pomiaru odpowiedzi. Ze względu na masową skalę produkcji czujników gazu, ich koszt jest również niewielki [39]–[42]. Pomimo swoich zalet, półprzewodnikowe czujniki gazu nie są pozbawione wad. W podrozdziale *Wybrane problemy badawcze związane z czujnikami gazu* opisano problemy związane z użytkowaniem tego rodzaju czujników oraz kierunki badań naukowych mających na celu poprawę ich właściwości użytkowych.

Elektrokatalityczne czujniki gazu

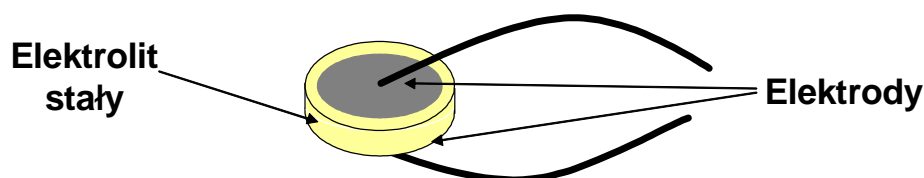
Drugim rodzajem czujników gazu, które poddawane były badaniom w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej są czujniki elektrokatalityczne. Czujniki te należą do grupy czujników elektrochemicznych. Elektrochemiczne czujniki gazu stanowią najstarszą grupę czujników chemicznych [33]. Wśród czujników elektrochemicznych można wyróżnić następujące typy:

- **czujniki potencjometryczne**, w których sygnałem wyjściowym jest siła elektromotoryczna, która powstaje między elektrodą pracującą a elektrodą

odniesienia,

- **czujniki amperometryczne**, w których sygnałem wyjściowym jest natężenie prądu elektrycznego,
- **czujniki elektrokatalityczne**.

Do budowy czujników elektrokatalitycznych wykorzystuje się elektrolity stałe. Wykorzystanie stałych elektrolitów w konstrukcji czujników gazu niesie ze sobą wiele korzyści, gdyż materiały te charakteryzują się dużą ruchliwością i koncentracją jonowych nośników prądu [43]–[45]. Stałe elektrolity wykazują dużą przewodność w podwyższonych temperaturach, co może być traktowane jako zaleta. Na przykład w wypadku czujników gazu, które pracują w środowisku o podwyższonej temperaturze, takich jak kominy wylotowe w zakładach przemysłowych, elektrociepłowniach, bądź układach spalinowych pojazdów. Czujniki gazu wykonane z elektrolitów stałych charakteryzują się trwałością, niskim kosztem produkcji, możliwością pracy w trudnych warunkach, bezpieczeństwem użytkowania (nie istnieje ryzyko wycieku elektrolitu) [46]. W związku z tym, że sygnałem wyjściowym czujników gazu zbudowanych w oparciu o elektrolity stałe jest sygnał elektryczny w postaci prądu lub napięcia, istnieje możliwość prostego i dokładnego pomiaru ich odpowiedzi.



Rys. 3. Schemat budowy czujnika elektrokatalitycznego.

Mechanizm działania czujników elektrokatalitycznych wykorzystuje kinetykę reakcji elektrochemicznej. Czujniki te wydają się być pozbawione wady pozostałych czujników skonstruowanych z wykorzystaniem stałego elektrolitu, jaką jest niska selektywność. Czujniki elektrokatalityczne pracują w trybie woltamperometrycznym. Jako pobudzenie wykorzystuje się sygnał napięciowy, najczęściej trójkątny i mierzy się odpowiedź prądową. Na powierzchni elektrod czujnika zachodzą reakcje elektrochemiczne wpływające na kształt jego odpowiedzi. Uzyskana w ten sposób charakterystyka prądowo-napięciowa (w postaci krzywej I-V) przyjmuje unikalny kształt w zależności od rodzaju i stężenia gazu w otoczeniu czujnika. Schematyczna konstrukcja czujnika elektrokatalitycznego pokazana została na rys. 3.

Czujniki elektrokatalityczne można podzielić na dwa typy. Pierwszy typ obejmuje czujniki pobudzane sygnałem o amplitudzie mniejszej niż 100 mV (tzw. czujniki theta, czujniki θ), pracujące w okolicy termodynamicznego stanu ustalonego, zaś typ drugi

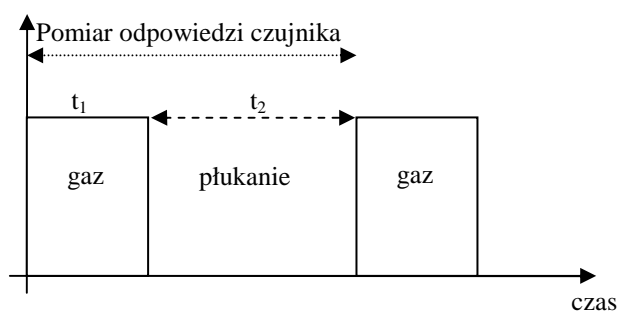
obejmuje czujniki pobudzane dużym sygnałem napięciowym (np. wspomnianym wcześniej sygnałem trójkątnym). Czujniki θ zostały opracowane przez zespół profesora Weppnera [47] początkowo, w celu detekcji ditlenku węgla [48]. Odpowiedź prądowa czujnika pobudzonego sinusoidalnie zmiennym napięciem o amplitudzie od 10 mV do 100 mV i częstotliwości 500 mHz przyjmowała kształt greckiej litery θ , stąd nazwa tego rodzaju czujników. Późniejsze badania nad czujnikami θ zaowocowały optymalizacją konstrukcji czujników ditlenku węgla oraz opracowaniem czujników ditlenku azotu oraz ditlenku siarki [49]–[51]. Czujniki elektrokatalityczne należące do drugiej grupy są pobudzane sygnałem o amplitudzie większej niż 100 mV. Najczęściej jest to sygnał o kształcie trójkątnym, liniowo narastającym, co stanowi analogię do metod stosowanych w voltamperometrii cyklicznej w elektrochemii cieczy. Pierwsze badania, przedstawione przez M. Liu oraz L. J. Li dotyczyły opracowania czujnika do kontroli składu mieszaniny w układach spalinowych samochodów. Zaproponowany czujnik umożliwiał jednoczesny pomiar stężenia tlenu oraz tlenków azotu. Dalsze prace dotyczyły nowych konstrukcji czujników oraz możliwości detekcji innych typów gazów. M. C. Vogt oraz E. Schoemaker zaproponowali konstrukcję czujników o niesymetrycznej budowie, posiadających jedną elektrodę odizolowaną od mierzonej mieszaniny gazowej. Czujniki przez nich zaproponowane mogą być stosowane do kontroli stężenia tlenu, tlenku węgla oraz niektórych typów węglowodorów [51]–[54]. Rozległe badania nad rozwojem czujników elektrokatalitycznych prowadzone były w Politechnice Gdańskiej. Z racji tego, że badania eksperymentalne dotyczące analizy odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego są kontynuacją tych prac, w podrozdziale *Wybrane problemy badawcze związane z czujnikami gazu* opisano dotychczasowe badania i problemy badawcze, których rozwiązania podjęto się w ramach realizacji rozprawy doktorskiej.

Sposoby dostarczania gazu do komory pomiarowej

System dostarczania gazu do komory pomiarowej zawierającej czujniki gazu stanowi istotny element ESRG, który determinuje sposób pozyskiwania danych do dalszej analizy wyników pomiarów [55]. W podejściu, wykorzystującym pomiary statyczne [56], [57], uzyskuje się pojedyncze wartości rezystancji, które w rzeczywistości stanowią odpowiedź czujnika na gaz oraz inne czynniki interferujące. Technicznie pomiar statyczny można zrealizować poprzez zastosowanie stałej prędkości przepływu gazu w komorze pomiarowej z wykorzystaniem przepływomierzy masowych lub innych rozwiązań, takich jak np. odpowiednio dostosowanego wentylatora zasysającego gaz do komory pomiarowej [58].

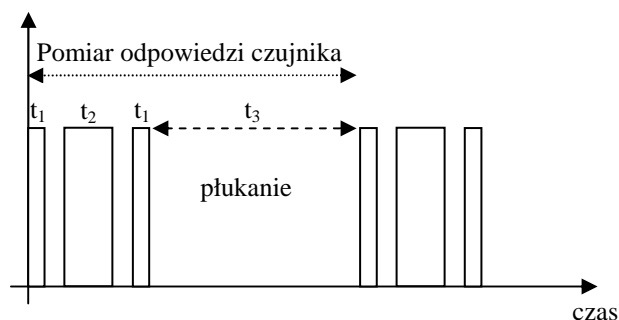
Ponieważ rezystancyjne półprzewodnikowe czujniki TGS reagują nie tylko na obecność badanego gazu, ale również na zmiany temperatury, wilgotności względnej, czy właśnie prędkości przepływu [32], [59], tę właściwość wykorzystuje się tworząc protokoły pomiarowe polegające na wykorzystaniu dynamicznej odpowiedzi czujników. Pomiar dynamiczne umożliwiają uzyskanie złożonych odpowiedzi czujników i ekstrakcję cech charakterystycznych, które częściowo niwelują niską selektywność czujników półprzewodnikowych. W literaturze można znaleźć przykłady wykorzystania różnych rodzajów protokołów wykorzystywanych podczas pomiarów dynamicznych czujników gazu [60]–[63]. Najczęściej, protokoły zawierają przynajmniej jeden etap, w którym następuje ekspozycja na badany gaz oraz przynajmniej jeden etap czyszczenia komory pomiarowej przy wykorzystaniu gazu referencyjnego, najczęściej syntetycznego powietrza lub azotu.

Podstawowy sposób dostarczania próbki gazowej do komory pomiarowej przedstawiony został rys. 4. Pojedyncza krzywa odpowiedzi zawiera dynamiczną odpowiedź czujnika na badany gaz, który jest dostarczany do komory w ciągu czasu t_1 . Po tym czasie następuje etap płukania komory pomiarowej gazem referencyjnym przez okres t_2 . Odpowiedź czujnika zmierzona tym sposobem umożliwia wyznaczenie cech charakterystycznych, które zawierają informację o rodzaju oraz stężeniu badanego gazu.



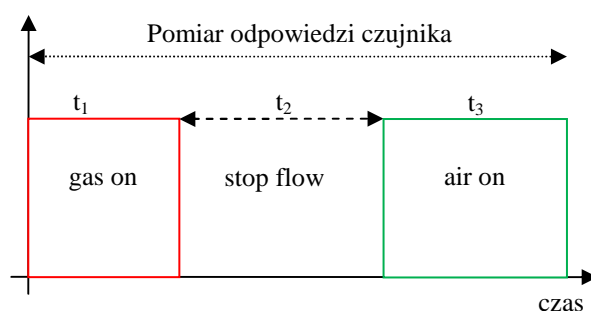
Rys. 4. Standardowy protokół dostarczania gazu do komory pomiarowej

Zaprezentowany na rys. 5 sposób dostarczania próbki gazu do komory pomiarowej, opisany w [64] i zastosowany w przypadku mikrowąg kwarcowych, polega na sekwencyjnym podawaniu próbki badanego gazu do komory oraz następnie na etapie płukania komory. Uzyskana w ten sposób odpowiedź przyjmuje bardziej złożony kształt, co w efekcie prowadzi do możliwości pozyskania dodatkowej informacji o mierzonym gazie.



Rys. 5. Zmodyfikowany protokół dostarczania gazu do komory pomiarowej.

Kolejna metoda, w literaturze opisana mianem *stop-flow* [65]–[67], składa się z trzech etapów. W pierwszym, trwającym przez czas t_1 , próbka gazu dostarczana jest ze stałym, ustalonym przepływem do komory i wykonywany jest dynamiczny pomiar odpowiedzi czujnika. Następnie przepływ jest zatrzymany i przez czas t_2 wykonywany jest pomiar statyczny. W kolejnym, ostatnim kroku protokołu następuje przepłukiwanie komory pomiarowej gazem referencyjnym z takim samym przepływem jak w przypadku mierzonego gazu, przez czas t_3 . Schemat metody *stop-flow* pokazano na rys. 6. Metoda *stop-flow* została wykorzystana przez Autora rozprawy podczas własnych prac badawczych i rezultaty dynamicznych pomiarów matrycy rezystancyjnych, półprzewodnikowych czujników TGS przedstawione są w części eksperymentalnej niniejszej pracy.



Rys. 6. Metoda „stop-flow” dostarczania gazu do komory pomiarowej.

Nie istnieją przyjęte standardy, które określałyby czas ekspozycji czujników na gaz lub czas płukania. Istnieją również doniesienia [60], w których zastosowano periodyczną zmianę przepływu o różnych częstotliwościach i badano odpowiedź przejściową czujników. Kwestia sposobu dostarczania gazu jest uzależniona od rodzaju zastosowanych czujników i techniki dostarczania próbki gazu do komory pomiarowej.

Zasilanie czujników i akwizycja danych pomiarowych

Istotnym elementem ESRG, również determinującym sposób pozyskiwania cech z odpowiedzi czujników niosących informację o rodzaju i stężeniu mierzonych lotnych związków, jest zastosowany w systemie układ elektroniczny do zasilania grzejnika i akwizycji danych pomiarowych. Rodzaj układu zasilania grzejnika zależy od typu wykorzystanych czujników, umożliwia ich działanie w zadanym trybie i pośrednio determinuje metodologię analizy odpowiedzi czujników. W dalszej części rozdziału skupiono się na metodach zasilania grzejnika i akwizycji sygnałów pomiarowych czujników rezystancyjnych.

W przypadku rezystancyjnych czujników półprzewodnikowych dobór parametrów układu zasilania grzejnika umożliwia ich pracę w zadanym trybie – statycznym lub dynamicznym [68]. Przyłożenie stałego napięcia do grzejnika czujnika umożliwia uzyskanie stałej temperatury warstwy gazoczułej czujnika. Taki przypadek nazywa się statycznym trybem pracy. Informację o rodzaju i stężeniu mierzonego gazu uzyskuje się najczęściej na podstawie odpowiedzi czujnika w stanie ustalonym, czyli momencie, w którym nie zmienia się wartość rezystancji czujnika. Z tego też powodu w praktycznych aplikacjach wykorzystuje się wartości odpowiedzi czujników w stanach tzw. quasi-ustalonych, czyli zmierzonych po określonym czasie ekspozycji na gaz [69], [70]. Rozwiązanie takie, pomimo niewątpliwych zalet takich jak prostota układu pomiarowego i zasilania czujnika, może przysparzać kłopoty podczas analizy odpowiedzi czujników. Rezystancyjne czujniki zmieniają wartości rezystancji warstwy gazoczułej nie tylko w obecności mierzonego gazu, lecz również pod wpływem innych czynników takich jak zmiany temperatury w komorze pomiarowej, zmiany wilgotności względnej bądź zmiany prędkości przepływu w komorze pomiarowej. Dlatego też analiza oparta tylko na statycznych rezystancjach czujników może powodować błędy w rozpoznawaniu składu zmierzonej mieszaniny gazowej. Tematyka związana z wpływem wyżej wymienionych czynników na stabilność odpowiedzi czujników rezystancyjnych stanowi przedmiot badań i dokładniej opisana jest w podrozdziale mówiącym o problemach badawczych poruszanych w rozprawie.

Kolejnym trybem, w którym mogą pracować czujniki rezystancyjne, jest dynamiczny tryb pracy. W poprzednim podrozdziale opisano metody zapewnienia dynamicznych warunków pracy poprzez modulację przepływu gazu w komorze pomiarowej. Dynamiczny tryb pracy związany z wyborem przebiegu napięcia zasilającego grzejnik czujnika nosi nazwę

temperaturowej modulacji i jest często stosowany w systemach detekcji gazów [71]–[79]. Najczęściej stosowane przebiegi napięciowe przyjmują formę przebiegu sinusoidalnego, trójkątnego lub fali prostokątnej. Zmienne napięcie podawane na grzejnik zmienia temperaturę na warstwie gazoczułej. Zastosowanie techniki temperaturowej modulacji umożliwia, w niektórych wypadkach, zwiększenie czułości czujników rezystancyjnych [71]. Dodatkową korzyścią jest uzyskanie zestawu parametrów, tzw. cech (*ang. features*), które dostarczają informację pozwalającą scharakteryzować badaną mieszaninę gazową. Informacja z wyekstrahowanych cech z dynamicznej odpowiedzi czujnika umożliwia zwiększenie skuteczności rozpoznawania gazów lub predykcji ich stężeń przy użyciu odpowiednich metod analizy danych, opisanych w dalszej części rozprawy. Wykorzystanie pomiarów dynamicznych odpowiedzi czujników techniką temperaturowej modulacji zwiększa stopień skomplikowania układów zasilania i akwizycji czujników. Należy zwrócić uwagę np. na problem równomiernego próbkowania odpowiedzi czujników, które jest niezbędne do dalszych analiz, np. przy wykorzystaniu metody FFT (*ang. Fast Fourier Transform*). Technika temperaturowej modulacji została wykorzystana przez Autora rozprawy w badaniach eksperymentalnych, których wyniki przedstawiono w rozdziale czwartym.

Innym podejściem, które umożliwia uzyskanie informacji o rodzaju i stężeniu badanych mieszanin gazowych, związanym z układami zasilania grzejnika i akwizycji odpowiedzi czujników gazu, jest tzw. metoda FES (*ang. fluctuation – enhanced sensing*). Metoda ta polega na pomiarze szumów czujników. Jak pokazują doniesienia literaturowe [80], [81], użycie informacji zawartej w szumie, umożliwia detekcję lotnych związków takich jak wodór, pary etanolu, siarkowodór lub amoniak. Metoda FES wymaga jednak bardziej złożonego układu akwizycji danych, który umożliwia pomiar szumów.

Techniczna realizacja zadania akwizycji danych z czujników może być wykonana na wiele sposobów. Często w tym celu wykorzystuje się karty akwizycji danych, zawierające multipleksery oraz przetworniki analogowo-cyfrowe. Istnieje możliwość wykorzystania bezprzewodowej transmisji danych, np. z urządzeń pracujących w terenie w systemach monitoringu zanieczyszczeń powietrza. Przygotowanie danych do analizy oraz metody matematyczne stosowane w oprogramowaniu do analizy danych pomiarowych w elektronicznych systemach rozpoznawania gazu zostały szczegółowo opisane w drugim rozdziale rozprawy.

1.2. Wybrane problemy badawcze związane z czujnikami gazu

W niniejszym podrozdziale skupiono się na opisanu problematyki badawczej związanej z czujnikami elektrokatalitycznymi oraz półprzewodnikowymi, w obrębie której prowadzono badania podczas realizacji rozprawy doktorskiej. Pomimo tego, że koncepcja elektronicznego systemu rozpoznawania gazu została przedstawiona 35 lat temu, do tej pory pomiarowe systemy czujnikowe są obiektem intensywnych badań naukowych. Można wyróżnić kilka kierunków badawczych w opisywanej tematyce. Z jednej strony prowadzone są intensywne prace nad rozwojem nowych konstrukcji czujników gazu, np. z wykorzystaniem nowych materiałów na warstwy gazoczułe. Kolejnym nurtem badawczym jest opracowywanie nowych technik i procedur pomiarowych, które zwiększają niezawodność systemów detekcji gazu oraz niwelują wady obecnie dostępnych na rynku czujników gazu, takie jak niska selektywność, czułość, czy stabilność odpowiedzi. Opracowywane są również nowe metody analizy odpowiedzi czujników prowadzące do bardziej precyzyjnego rozpoznawania typu lub predykcji stężenia mierzonych lotnych związków. W niniejszej pracy Autor podejmuje się rozwiązania dwóch zagadnień. Pierwsze dotyczy zastosowania matematycznych metod analizy danych pochodzących z czujnika elektrokatalitycznego. Stanowi to kontynuację prac badawczych nad rozwojem czujników elektrokatalitycznych prowadzonych w Katedrze Inżynierii Biomedycznej, na Wydziale Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej. Drugie zagadnienie dotyczy możliwości zmniejszenia niestabilności odpowiedzi czujników (dryftu sygnału), spowodowanej wpływem czynników interferujących w komercyjnie dostępnych czujnikach gazu TGS firmy Figaro, przy wykorzystaniu metod przetwarzania i analizy danych.

Badania nad rozwojem elektrokatalitycznych czujników gazów toksycznych

Dotychczas prowadzone prace w Politechnice Gdańskiej dotyczyły opracowania konstrukcji czujników elektrokatalitycznych oraz optymalizacji warunków ich pracy. Efektem tych prac były trzy do tej pory obronione rozprawy doktorskie: Piotra Jasińskiego w 2000 roku [82], Grzegorza Jasińskiego w 2008 roku [83], Anny Strzelczyk w 2017 roku [84] oraz liczne artykuły naukowe. Badania w tym temacie dotyczyły opracowania i badania właściwości czujników otrzymanych na bazie LISICONu, elektrolitu stałego przewodzącego jony litu [85]–[87] oraz NASICONu, materiału przewodzącego jony sodu [88]–[90]. Jako pobudzenie wykorzystywano liniowo narastające napięcie trójkątne z zakresu ± 5 V,

o znacznie większej amplitudzie niż dotychczas wykorzystywane przez inne grupy badawcze.

Czujniki na bazie LISICONu wykonano w technologiach grubowarstwowej oraz ceramicznej. Czujniki wykonane w technologii grubowarstwowej wyposażono w grzejnik platynowy nadrukowany na podłożu po przeciwnej stronie do elektrolitu. Przebadano otrzymaną konstrukcję w obecności ditlenku azotu, ditlenku siarki oraz ditlenku węgla w różnych stężeniach. Dokonano optymalizacji temperatury pracy czujnika w celu zwiększenia czułości na obecność ditlenku azotu. Zakres temperatur od 300°C do 400°C uznano za odpowiedni do przeprowadzania pomiarów w obecności NO₂, zaś najwyższą czułość osiągnięto w temperaturze 300°C. Stwierdzono również, że w temperaturze 450°C czujnik wykazywał czułość na SO₂, jednakże badania w obecności mieszanin NO₂ i SO₂ nie dały satysfakcjonujących rezultatów. Czujnik elektrokatalityczny wykonany w technologii ceramicznej przebadano w obecności ditlenku azotu osiągając najwyższą czułość w temperaturze 300°C oraz w obecności ditlenku siarki, gdzie najwyższą czułość stwierdzono w temperaturze 525°C. Czujnik ceramiczny wykonany z NASICONu został przebadany w obecności ditlenku siarki, ditlenku azotu jak również siarkowodoru, chloru, amoniaku oraz ditlenku węgla. Najlepsze rezultaty uzyskano – dla NO₂ w temperaturze 400°C, zaś w przypadku SO₂ w temperaturze 500°C oraz wyższych. Wykonano również badania nad zastosowaniem pobudzenia innego niż trójkątne.

Badania prowadzone do tej pory miały na celu optymalizację konstrukcji czujnika oraz warunków jego pracy. W niewielkim stopniu skupiono się na metodach analizy odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego. Jedną z zaproponowanych metod analizy opiera się na założeniu, że rodzaj i stężenie mierzonego gazu jest determinowane przez powierzchnię pod krzywą prądowo-napięciową stanowiącą odpowiedź czujnika [91]. Tego rodzaju analiza zakłada, że powierzchnia pod krzywą jest powiązana z ilością ładunku, jaki bierze udział w elektrochemicznych reakcjach na powierzchni elektrody. W kolejnej metodzie [86], poprzez analogię do analiz stosowanych w elektrochemii cieczy, wykorzystano wysokość zmierzonego piku prądowego przy określonym napięciu do określenia stężenia gazu. Z kolei napięcie, przy którym prąd osiąga maksymalną wartość służyło do określenia rodzaju mierzonego gazu.

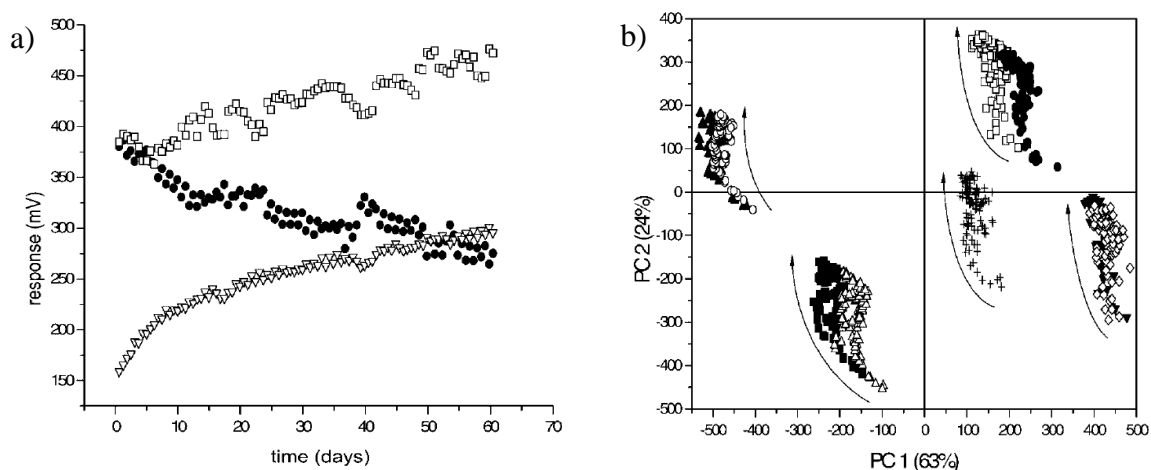
Bardziej obiecującą metodą analizy odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego wydaje się być zastosowanie metod wielowymiarowej analizy danych i rozpoznawania wzorców. Do tej pory przeprowadzono jedynie wstępne badania nad wykorzystaniem tego rodzaju metod [83].

Informacja o typie i stężeniu mierzonego gazu jest zawarta w kształcie całej krzywej prądowo-napięciowej, co stanowi przesłankę do zastosowania metod eksploracji danych. Prezentowane podejście jest powszechnie wykorzystywane w analizie odpowiedzi czujników w celu rozpoznawania zarówno ciekłych, jak i lotnych związków [6],[92],[93], jednakże nie zostało do tej pory zastosowane i przebadane w wypadku czujnika elektrokatalitycznego. Dlatego też zastosowanie metod eksploracji danych stanowi jeden z celów badawczych niniejszej rozprawy. Analizy, których wyniki zaprezentowano w rozdziale trzecim rozprawy, mają na celu z jednej strony badanie skuteczności rozpoznawania pięciu rodzajów lotnych związków, tzn. syntetycznego powietrza, amoniaku, ditlenku azotu, ditlenku siarki oraz siarkowodoru, jak również określenie najbardziej istotnego zakresu napięć pobudzających czujnik, przy których odpowiedź prądowo – napięciowa zawiera wystarczającą ilość informacji do rozpoznania mierzonego gazu. W tym celu wykorzystano metody wstępnego przetwarzania danych, metody redukcji wymiarów danych oraz metody wielowymiarowej kalibracji i klasyfikacji danych.

Dryft sygnału w rezystancyjnych czujnikach gazu

Drugie zagadnienie badawcze podjęte w rozprawie dotyczy kompensacji dryftu sygnału spowodowanego wpływem czynników środowiskowych, takich jak temperatura i wilgotność, na odpowiedź matrycy rezystancyjnych czujników gazu, również z wykorzystaniem matematycznych metod analizy danych. W dalszej części rozdziału opisano problem dryftu odpowiedzi czujników rezystancyjnych, jego przyczyny i metody kompensacji.

Dryft sygnału w rezystancyjnych czujnikach gazu jest to stopniowa zmiana wartości rezystancji stanowiącej sygnał wyjściowy czujników obserwowana podczas pomiarów przeprowadzanych w odstępach czasu, w tych samych warunkach. Zjawisko dryftu może być obserwowane np. podczas pomiarów przeprowadzanych w obecności tego samego gazu, w ustalonym stężeniu, przy niezmienniej temperaturze i poziomie wilgotności względnej, dostarczanego do komory pomiarowej ze stałą wartością prędkości przepływu w odstępie kilku dni. Dryft sygnału, obok niskiej selektywności, stanowi jedną z poważniejszych wad rezystancyjnych półprzewodnikowych czujników gazu. System pomiarowy skonstruowany w oparciu o tego rodzaju czujniki wymaga częstej rekaliibracji, gdyż już po krótkim czasie mogą pojawiać się przekłamania w wynikach analizy danych pomiarowych związane właśnie ze zjawiskiem dryftu. Przykład dryftu odpowiedzi czujników pokazano na rys. 7.



Rys. 7. Przykład dryftu sygnału czujników rezystancyjnych. a) Zmiana odpowiedzi czujników w czasie. b) Efekt „przesunięcia” klas reprezentujących lotne związki spowodowany dryftem sygnału czujników [94].

Na rys. 7 a) widać stopniową zmianę poziomu sygnału wyjściowego czujników gazu zaobserwowaną podczas dwumiesięcznych pomiarów. Widać, że dryft odpowiedzi w każdym z trzech przedstawionych czujników przyjmuje inny kształt. Zachodzi stopniowy wzrost lub spadek poziomu sygnału. Na rys. 7 b) przedstawiono zjawisko dryftu sygnału czujników poddanych transformacji metodą analizy czynników głównych. Widocznych jest pięć klas reprezentujących różne typy gazów. Strzałkami oznaczono kierunek zmian położenia klas spowodowany występowaniem zjawiska dryftu. Efekt przesunięcia klas potencjalnie może być powodem błędnego rozpoznania gazu przez oprogramowanie do analizy danych w ESRG. Z racji tego, że zjawisko dryftu występuje we wszystkich czujnikach półprzewodnikowych, należy je uwzględnić podczas użytkowania systemów pomiarowych opartych na tego rodzaju czujnikach.

Czynniki, które stanowią przyczyny dryftu [31],[95] można podzielić na dwie grupy. Pierwsza grupa czynników związana jest z konstrukcją czujników, zaś druga jest powiązana ze środowiskiem pracy czujników i układem pomiarowym. Można wyszczególnić następujące czynniki związane z budową czujników:

1. Transformacje strukturalne

Transformacje strukturalne są skutkiem zwiększenia rozmiarów ziaren materiału półprzewodnikowego. Rozmiar ziaren jest uważany za jeden z najbardziej istotnych parametrów materiałów gazoczułych stosowanych w technice sensorowej. Z upływem czasu następuje łączenie się ziaren, przez co wzrasta ich rozmiar. Badania nad tym zjawiskiem wykazały jego znaczny wpływ na parametry użytkowe czujników gazu [96]–

[98]. Temperatura, środowisko pracy, typ tlenku metalu, obecność promotorów oraz inhibitorów, porowatość i struktura warstwy czulej stanowią główne parametry wpływające na stopień transformacji strukturalnej. Tempo zmian strukturalnych rośnie w sposób eksponencjalny z temperaturą. Zmianom rozmiarów ziaren mogą towarzyszyć następujące skutki [31]:

a) *Zmiana rozmiarów sieci ziaren wewnątrz polikrystalicznej warstwy MOX*

Proces spiekania może powodować transportowanie masy z ziaren o małej średnicy do większych i w efekcie prowadzi do zwiększenia powierzchni styku pomiędzy ziarnami, pojawienie się szyjek pomiędzy ziarnami oraz zwiększenie porowatości materiału. Zmiany tego rodzaju wpływają na przewodność elektryczną oraz właściwości sensoryczne, gdyż reakcje gazów w otoczeniu czujnika zachodzą na granicy ziaren.

b) *Zmiana elektrofizycznych właściwości warstw MOX*

Wzrost rozmiarów ziaren może skutkować zmianami szerokości przerwy energetycznej półprzewodnika, koncentracji defektów punktowych oraz wpływać na fizyczne i chemiczne parametry warstwy gazoczulej.

c) *Zmiana katalitycznych i elektronowych właściwości warstw MOX*

Zmiana rozmiaru ziaren wiąże się ze zmianą struktury krystalograficznej półprzewodnika. Z uwagi na fakt, że każda struktura krystalograficzna charakteryzuje się innymi właściwościami elektrycznymi, zmiana tej struktury wpływa na pracę czujnika, gdyż zmieniają się właściwości powierzchni styku między ziarnami oraz właściwości adsorpcyjne warstwy czulej.

Inne transformacje strukturalne, które również mogą stanowić przyczynę dryftu sygnału czujników, to np. migracja i segregacja domieszek półprzewodnika bądź pękanie struktur w przypadku napyłanych mikrosensorów. Pękanie jest spowodowane różnicą we współczynnikach rozszerzalności cieplnej podłoża i warstwy czulej.

2. Transformacje fazowe

Faza jest to obszar materiału, w którym właściwości fizyczne oraz skład chemiczny są jednorodne. Domieszki, które są wykorzystane w materiale czułym czujnika, po długim okresie użytkowania mogą segregować się w oddzielne fazy. Szybkość tej segregacji jest duża w wysokich temperaturach, zaś w niskich zachodzi powoli. Innym przykładem transformacji fazowej jest proces wyżarzania, który jest częścią procesu produkcyjnego

czujników. Wyżarzanie powoduje wzrost segregacji zanieczyszczeń, co zmienia właściwości warstwy powierzchniowej, np. jej przewodnictwo elektryczne. Transformacje fazowe zachodzą również w wyniku reakcji chemicznych między podłożem i otoczeniem. Efektem tych reakcji może być powstawanie warstw izolujących oraz niewrażliwych na gaz.

3. Zatrutowanie

Zatrucie czujnika jest to nieodwracalne zanieczyszczenie powierzchni MOX, powodujące zmniejszenie dostępnej powierzchni, na której może zachodzić adsorpcja tlenu. Proces zatrutowania ma wpływ na szybkość zachodzenia reakcji powierzchniowych. Siarka i węgiel, zarówno w czystej postaci, jak i w postaci koksu, to główne pierwiastki powodujące zanieczyszczenia. Czysty węgiel jest produktem rozkładu tlenku węgla, zaś koks powstaje podczas rozkładu lub kondensacji węglowodorów na powierzchni MOX. Metale szlachetne, wykorzystywane jako domieszki do poprawy właściwości sensorycznych materiałów półprzewodnikowych również są podatne na zanieczyszczenia. Typowe zanieczyszczenia metali szlachetnych to pierwiastki z grup 15 (azot, fosfor, antymon) oraz 16 (tlen, siarka, selen, tellur) układu okresowego. Do związków mogących prowadzić do zatrucia czujników zalicza się również halony, freony, polimery krzemowe (silikony), fosforany oraz związki siarkowe (np. siarkowodór).

4. Zużycie grzejników oraz pól kontaktowych

Wysoka temperatura, w której pracuje czujnik, powoduje zużywanie się grzejników oraz pól kontaktowych. Zużywanie się tych elementów jest nieuniknionym zjawiskiem, które jest spowodowane procesami dyfuzyjnymi występującymi na granicy elektroda - tlenek lub reakcjami elektrody z otoczeniem. Proces starzenia jest szczególnie obserwowany w wypadku użycia srebrnych kontaktów, gdyż cząstki srebra łatwo przemieszczają się w polu elektrycznym już w 300°C. Również kontakty wykonane ze złota łatwo dyfundują, chociaż proces ten zachodzi w niskich temperaturach. Grzejniki i kontakty wykonane z platyny uważane są za najstabilniejsze. Dopiero powyżej 1200°C mogą tworzyć się lotne tlenki tego związku. Obok procesów dyfuzyjnych, inną przyczyną degradacji pól kontaktowych oraz grzejników jest słaba przyczepność platyny do podłoża. Jest to skutek uboczny procesu wygrzewania czujnika.

5. Błędy w konstrukcji czujnika

Błędy w wykonaniu czujnika oraz dobór nieodpowiednich materiałów w procesie

produkcji również stanowią czynnik mogący skutkować występowaniem zmian w parametrach użytkowych czujników. Duży wpływ na przedłużenie stabilności czujników ma odpowiedni dobór obudowy, która może pomóc zachować parametry użytkowe, chroniąc czujnik przed degradacją spowodowaną oddziaływaniem z gazem oraz pyłami w środowisku pracy.

Druga grupa źródeł dryftu sygnału jest związana ze środowiskiem pracy czujników oraz układem pomiarowym i zawiera następujące czynniki:

1. Zmiany temperatury w otoczeniu czujnika

Fluktuacje temperatury w otoczeniu czujnika, np. brak stabilizacji temperatury w komorze pomiarowej, również jest jednym z czynników powodujących niestabilność odpowiedzi czujników [99]. Przy wartości napięcia przykładanego na grzejnik czujnika, fluktuacje temperatury otoczenia powodują zmiany temperatury pracy czujnika, czemu może towarzyszyć zmiana zarówno koncentracji nośników ładunku w ziarnach półprzewodnika, jak i właściwości styków między ziarnami. Kinetyka interakcji gazu z powierzchnią czułą jest silnie zależna od temperatury [100], [101], dlatego nawet mała zmiana temperatury otoczenia może w zauważalny sposób wpłynąć na poziom odpowiedzi, czułość i czas reakcji czujnika.

2. Zmiany poziomu wilgotności względnej

Czujniki półprzewodnikowe często pracują w środowisku, które zawiera parę wodną w atmosferze gazowej. Stanowi to czynnik powodujący niestabilność ich odpowiedzi, gdyż czujniki półprzewodnikowe są czułe na obecność pary wodnej [102]. Adsorpcja wody jest czynnikiem, który w znaczny sposób wpływa na właściwości elektryczne czujników. Wilgotność względna może zmieniać się w przedziale od 0% do 100%, a tak duże wahania powodują zmianę poziomu rezystancji wyjściowej czujników [99],[103],[104]. Stwierdzono również, że hydroksylacja powierzchni czujnika powoduje zmianę charakterystyki czujnika podczas procesu przechowywania [105]. Długie narażenie czujnika na parę wodną może prowadzić do uwodnienia warstwy czułej i przez to być czynnikiem powodującym dryft sygnału [106]. Stwierdzono, że hydroksylacja powierzchni SnO_2 hamuje sorpcję dla takich związków jak CH_4 , CO , CO_2 oraz O_2 [107].

3. Obecność interferujących gazów

Czujniki półprzewodnikowe charakteryzują się częściową selektywnością [108],[109], tzn. wykazują czułość nie tylko na obecność gazu, które powinny wykrywać w danej

aplikacji, ale również innych związków, np. wspomnianej wcześniej pary wodnej, z mieszaniny gazowej w otoczeniu czujnika. Dlatego też obecność interferentów w mieszaninie gazowej również może prowadzić do zmian w odpowiedzi czujników, które można uznać za dryft sygnału.

4. Zmiany prędkości przepływu w komorze pomiarowej

Wahania prędkości przepływu gazu w komorze pomiarowej są kolejnym czynnikiem powodującym niestabilność odpowiedzi czujników półprzewodnikowych. Podczas zmian prędkości przepływu w otoczeniu czujnika następuje zmiana wartości ciśnienia napierającego na warstwę czułą sensora i w efekcie obserwowana jest zmiana wartości rezystancji czujnika. Dlatego też ważne jest zapewnienie stałej wartości prędkości przepływu w komorze, żeby uniknąć tego efektu. Z drugiej strony, modulacja prędkości przepływu gazu jest jednym ze sposobów zapewnienia dynamicznego trybu pracy systemu pomiarowego i jej wykorzystanie może stanowić dodatkowe źródło informacji [61],[60],[65] z odpowiedzi czujników gazu.

Dryft jest nieuniknionym zjawiskiem występującym podczas pracy z półprzewodnikowymi czujnikami gazu. W chwili obecnej nie jest możliwe całkowite wyeliminowanie niestabilności spowodowanych opisanymi wcześniej czynnikami. Znajomość źródeł dryftu umożliwia jednak zaproponowanie metod kompensacji niestabilności chemorezystorów. Metody kompensacji dryftu można podzielić na metody związane z optymalizacją procesów produkcyjnych czujników oraz optymalizacją procesu eksploatacji. Można wyszczególnić następujące metody poprawiające stabilność odpowiedzi czujników należące do pierwszej grupy [31]:

1. wykorzystanie do produkcji czujników materiałów stabilnych chemicznie i termicznie,
2. minimalizacja współczynników dyfuzji tlenu oraz innych jonów w materiale gazoczułym,
3. odrzucanie materiałów o bardzo małym rozmiarze ziaren,
4. kontrola rozmiaru i kształtu ziaren formujących warstwę czułą,
5. zapewnienie ochrony przed wnikaniem niepożądanych domieszek podczas procesu produkcyjnego,
6. zwiększenie porowatości materiałów wykorzystywanych do produkcji czujników,
7. zastosowanie wstępnego, przyspieszonego procesu starzenia czujników podczas testów.

Wymienione powyżej metody kompensacji są możliwe do zastosowania podczas procesu produkcji czujników. Podczas użytkowania czujników w środowisku pracy, stosowane są



następujące podejścia do poprawy stabilności ich parametrów:

1. Stosowanie filtrów

Zastosowanie dodatkowych filtrów umożliwia ochronę powierzchni czujnika przed zanieczyszczeniami i jest często wykorzystywane w aplikacjach urządzeń wykorzystujących czujniki gazów. Obecność filtrów aktywnych katalitycznie redukuje niestabilności związane z obecnością interferentów w składzie mieszaniny gazowej w otoczeniu czujnika, np. w komercyjnie dostępnych czujnikach tlenku węgla stosuje się filtry węglowe mające na celu usunięcie wpływu węglowodorów oraz oparów alkoholi [110],[111]. Często wykorzystuje się osuszacze powietrza w celu zmniejszenia poziomu wilgotności w atmosferze otaczającej czujnik. Należy zaznaczyć, że wykorzystanie filtrów stanowi rozwiązanie tymczasowe, gdyż filtry podczas użytkowania tracą swoje właściwości i zużywają się.

2. Optymalizacja trybu pracy czujników

Jednym ze sposobów przeciwdziałania wpływowi wilgotności na odpowiedzi czujników jest podwyższanie temperatury pracy czujników [102]. Zbadano, że w wypadku temperatury pracy wyższej niż 400°C następuje znaczące zmniejszenie wpływu pary wodnej na odpowiedź czujników zbudowanych z Ga_2O_3 [112]. W temperaturze pracy powyżej 500°C osiągnięto poprawę stabilności w wypadku pomiarów mieszanin gazowych zawierających związki zawierające w swym składzie siarkę. Praca czujników w podwyższonych temperaturach ma jednak niekorzystny wpływ na długoterminowe właściwości czujników i może powodować skrócenie ich czasu użytkowania.

3. Okresowa procedura regeneracji czujnika

Podczas eksploatacji czujników powinno się przeprowadzać okresową regenerację powierzchni gazoczułej [105]. Regeneracja może być przeprowadzona poprzez krótkotrwałe podniesienie temperatury czujnika w atmosferze zawierającej tlen. Skutkiem takiego zabiegu jest wypalenie zanieczyszczeń znajdujących się na powierzchni czulej i przywrócenie pierwotnych parametrów czujnika. Temperatura wypalania powinna być wystarczająco wysoka, aby usunąć zanieczyszczenia z powierzchni, lecz jednocześnie nie powinna powodować uszkodzenia czujnika. Badania wykazały, że rekomendowany zakres temperatur w procesie oczyszczania powierzchni powinien mieścić się w przedziale od 400°C do 750°C [113], [114].

4. Zastosowanie odpowiednich metod przetwarzania i analizy danych

Niestabilność odpowiedzi czujników gazu może być częściowo skompensowana dzięki wykorzystaniu odpowiednich metod przetwarzania i analizy danych pomiarowych. W pozycjach literaturowych [94], [99], [115]–[119] zaproponowano kilka procedur matematycznych, które umożliwiają zmniejszenie wpływu dryftu sygnału. Należy przy tym zaznaczyć, że w wypadku proponowanych metod konieczne jest założenie o istnieniu pewnego kierunku dryftu i zbadanie tego kierunku na podstawie długotrwałych pomiarów kalibracyjnych. Yamazoe, w [120] stwierdził, że mając dokładną wiedzę na temat natury dryftu w czujnikach półprzewodnikowych, możliwe będzie skuteczne przeciwdziałanie temu zjawisku poprzez wykorzystanie stosownych algorytmów przetwarzania sygnałów, zaś elektroniczne systemy rozpoznawania gazu będą szeroko dostępne na rynku. Taka prognoza jednak zawiodła. Każdy czujnik półprzewodnikowy inaczej zmienia swe właściwości w czasie, dlatego nie istnieje uniwersalna procedura kompensacji niestabilności odpowiedzi. Literatura dotycząca dryftu sygnałów jest dosyć uboga, dlatego istnieje konieczność prowadzenia dalszych badań nad niestabilnością chemorezystorów. Stanowi to motywację Autora do podjęcia tego problemu badawczego. Wyniki badań nad zjawiskiem dryftu długoterminowego oraz spowodowanego czynnikami środowiskowymi, tzn. temperaturą oraz wilgotnością w przypadku rezystancyjnych, półprzewodnikowych czujników gazu wchodzi w zakres niniejszej pracy i są przedstawione w rozdziale 4.

1.3. Cel, tezy i założenia pracy

Biorąc pod uwagę problemy badawcze związane z rozwojem elektronicznych systemów rozpoznawania gazów, przedstawione w poprzednim podrozdziale, sformułowano cel naukowy niniejszej rozprawy:

Celem pracy jest wykorzystanie metod eksploracji danych do analizy odpowiedzi czujników gazu, umożliwiających poprawną identyfikację składu mieszaniny gazowej w systemach detekcji zanieczyszczeń powietrza.

Realizacja założonego celu pracy oparta jest na wykonaniu badań eksperymentalnych oraz zastosowaniu odpowiednich algorytmów przetwarzania i analizy danych pomiarowych. Opis metod wykorzystanych podczas realizacji celu pracy znajduje się w kolejnym, drugim rozdziale rozprawy. Przeprowadzone badania eksperymentalne dotyczą zastosowania odpowiednich metod analizy danych pochodzących z dwóch rodzajów czujników gazu, tzn. pojedynczego czujnika elektrokatalitycznego oraz matrycy komercyjnie dostępnych, półprzewodnikowych czujników TGS firmy Figaro. W ramach pracy sformułowano dwie tezy rozprawy:

- 1. Wykorzystanie metod eksploracji danych do analizy odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego umożliwia identyfikację różnych rodzajów lotnych zanieczyszczeń powietrza.**
- 2. Zastosowanie metod ekstrakcji cech i wielowymiarowej kalibracji na danych z matrycy odpowiedzi komercyjnych, półprzewodnikowych czujników gazu TGS firmy Figaro umożliwia zmniejszenie niestabilności odpowiedzi czujników spowodowanych zmianami poziomu wilgotności względnej i predykcję stężenia gazu z pominięciem jej wpływu.**

Udowodnienie pierwszej przyjętej tezy rozprawy zostało przeprowadzone zgodnie z przyjętymi założeniami:

- wykorzystanie odpowiedzi pojedynczego czujnika elektrokatalitycznego wykonanego z NASICONu,
- temperatura pracy czujnika wynosząca 300°C,
- stały przepływ gazu w komorze pomiarowej równy 100 cm³min⁻¹,
- sygnał pobudzający czujnik: symetryczny, trójkątny przebieg napięciowy o amplitudzie ±5 V i szybkości przemiatania wynoszącej 50 mVs⁻¹,
- analiza jakościowa (klasyfikacja) lotnych zanieczyszczeń powietrza wykonana

w oparciu na odpowiedziach czujnika zmierzonych w 20 ppm amoniaku, 20 ppm ditlenku azotu, 20 ppm ditlenku siarki oraz siarkowodoru w stężeniu 4 ppm, 10 ppm oraz 20 ppm przy poziomie wilgotności względnej wynoszącym 0%.

Udowodnienie drugiej tezy rozprawy przeprowadzono zgodnie z założeniami przedstawionymi poniżej:

- wykorzystanie do badań matrycy komercyjnych, rezystancyjnych, półprzewodnikowych czujników gazu TGS firmy Figaro,
- pomiary odpowiedzi czujników przeprowadzane w warunkach kontrolowanego poziomu wilgotności względnej oraz temperatury,
- kontrola prędkości przepływu gazu oraz stężeń gazów odbywa się przy wykorzystaniu przepływomierzy masowych,
- analiza jakościowa oraz ilościowa wykonana na podstawie danych pochodzących zarówno z pomiarów statycznych, jak i dynamicznych (z wykorzystaniem techniki zmian prędkości przepływu, jak również temperaturowej modulacji).

Wyniki badań eksperymentalnych związanych z realizacją zadań mających na celu udowodnienie pierwszej przyjętej tezy znajdują się w rozdziale trzecim rozprawy, zaś w rozdziale czwartym umieszczono wyniki badań związane z drugą tezą. Rozdział piąty zawiera podsumowanie i wnioski końcowe wynikające z realizacji zadań.

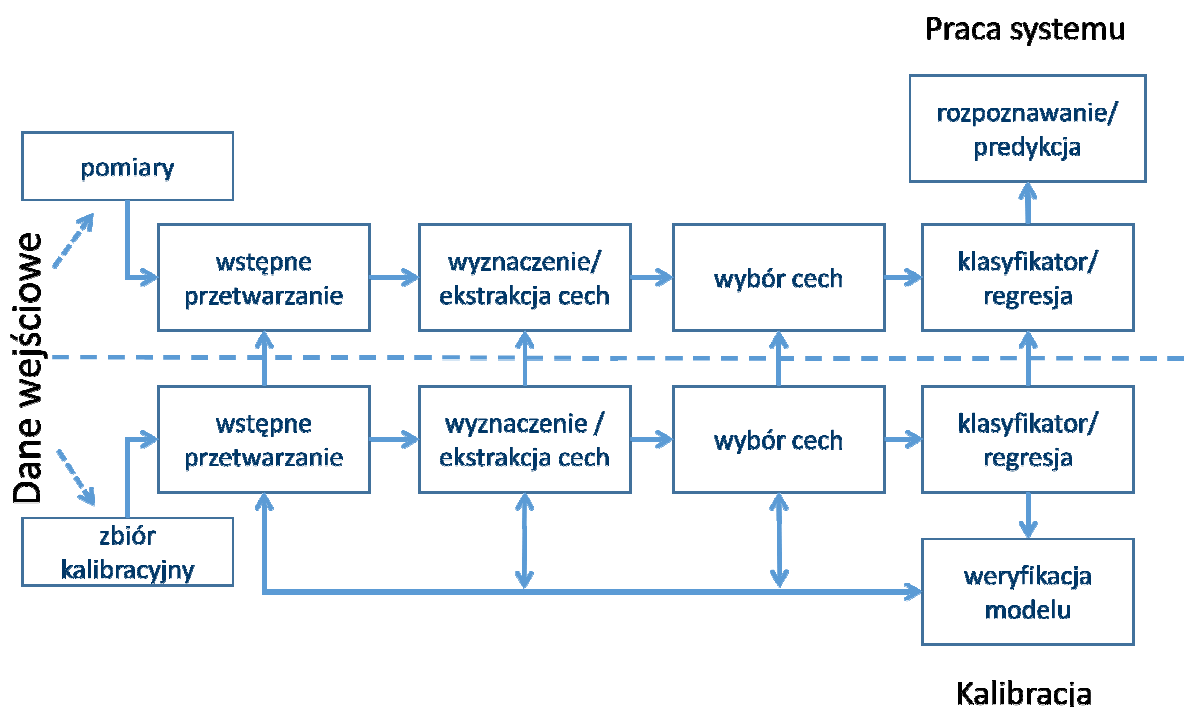
2. Metody analizy danych w elektronicznym systemie rozpoznawania gazu

Eksploracja danych (*ang. data mining*), inaczej pozyskiwanie wiedzy, wydobywanie wiedzy, jest to zbiór technik i algorytmów przetwarzania danych, który prowadzi do odnajdywania ukrytych dla człowieka prawidłowości w danych zgromadzonych w ustandaryzowany sposób, np. w bazach bądź hurtowniach danych. Do metod eksploracji danych zalicza się szereg algorytmów i procedur wywodzących się z ugruntowanych dziedzin nauki takich jak np. statystyka bądź uczenie maszynowe [121], [122]. Wśród nich znajdują się rozwiązania należące do następujących obszarów: metody wizualizacji danych, metody statystyczne i uczenia maszynowego oraz rozpoznawania wzorców umożliwiające realizację zadania klasyfikacji i regresji, logika rozmyta, metody grupowania i poszukiwania asocjacji. Istnieje wiele obszarów zastosowań metod eksploracji danych. Ich wykorzystanie jest uzasadnione w każdym przypadku gromadzenia znacznej ilości danych, których analiza w sposób bezpośredni jest bardzo trudna lub wręcz niemożliwa i wymagane jest zastosowanie systemu informatycznego. Dziedziny, w których powszechnie stosuje się eksplorację danych, to np. biologia, medycyna, ekonomia, technika, bankowość, itd., wszędzie tam, gdzie informacja reprezentowana jest przez wiele zmiennych.

Jednym z obszarów techniki, w których uzasadnione jest wykorzystanie metod eksploracji danych są elektroniczne systemy rozpoznawania gazów. Oprogramowanie do analizy danych w takich urządzeniach stanowi jedną z części składowych systemu, opisywanych w poprzednim rozdziale pracy. Motywacją do zastosowania technik eksploracji danych jest duża złożoność pozyskiwanych w trakcie pomiarów danych pochodzących z czujników gazu. W zależności od aplikacji wykorzystuje się metody umożliwiające analizę jakościową bądź ilościową badanych mieszanin gazowych. ESRG służące do detekcji, czyli wykrywania obecności konkretnych rodzajów lotnych związków, bądź ich mieszanin, wykorzystują techniki eksploracji danych umożliwiające realizację zadania klasyfikacji, tzn. przypisania danych pomiarowych do poszczególnych, ustalonych wcześniej klas reprezentujących dany typ gazu. ESRG, które są przeznaczone do określenia stężenia zmierzonego gazu, realizują zadanie regresji, czyli estymacji wartości odzwierciedlającej stężenie zmierzonej substancji. W wypadku systemów, które powinny zarówno rozpoznawać typ mierzonego gazu, jak również dokonywać predykcji jego stężenia, stosuje się jednocześnie metody klasyfikacji, jak również regresji. W pierwszej kolejności następuje etap rozpoznania typu gazu, a następnie predykcja jego stężenia. Techniki eksploracji danych umożliwiają jednak nie tylko uzyskanie

informacji o rodzaju i stężeniu lotnych związków. Jednym z trendów w chemii analitycznej, bądź inżynierii środowiska jest opracowanie metod oceny jakości powietrza, np. w zakresie opracowania kryteriów jakości powietrza wewnętrznego [70]. W tym celu elektroniczny system rozpoznawania gazu, oprócz informacji o jakościowym i ilościowym składzie mieszaniny gazowej, powinien umożliwić pozyskanie informacji inaczej skategoryzowanej, np. mówić o poziomie toksyczności mierzonej mieszaną gazową, bądź o jej charakterze odorotwórczym. To zadanie również może z powodzeniem być zrealizowane z wykorzystaniem metod eksploracji danych.

2.1. Koncepcja systemu analizy danych w ESRG



Rys. 8. Koncepcja systemu analizy danych w ESRG.

Analiza danych w elektronicznych systemach rozpoznawania gazu jest procesem złożonym z kilku sekcji, które zostały przedstawione schematycznie na rys. 8. W ogólnym ujęciu koncepcyjnym, system analizy danych w ESRG [39], [123]–[125] nie różni się w budowie od innych systemów rozpoznawania wzorców (*ang. pattern recognition*) wykorzystywanych w różnych aplikacjach, takich jak np. widzenie maszynowe, rozpoznawanie mowy i pisma lub komputerowe systemy wspomagające podejmowanie decyzji. System rozpoznawania wzorców stosowany w pomiarowych systemach czujnikowych powinien spełniać szereg kryteriów stawianych podobnym rozwiązaniom [125]:

- wysoka dokładność – w wypadku realizacji zadania klasyfikacji, liczba błędów przypisania do danej klasy, zaś w wypadku realizacji zadania regresji, wartość liczbowa miary błędu predykcji powinny być jak najmniejsze,
- szybkość działania – jedną z zalet pomiarowych systemów czujnikowych jest możliwość pracy i analizy wyników w czasie rzeczywistym, tzn. z jak najmniejszym opóźnieniem,
- łatwość uczenia – procedura uczenia, bądź rekaliibracji systemu powinna być łatwa do przeprowadzenia i możliwa do szybkiego zrealizowania,
- niewielkie wymagania dotyczące mocy obliczeniowej i pamięci – niniejsze założenie dotyczy systemów, w których algorytmy przetwarzania i analizy danych zaimplementowane są bezpośrednio w urządzeniu, np. w pamięci mikrokontrolera lub małym komputerze (np. Raspberry PI [126]),
- odporność na błędne wzorce – system analizy danych powinien umożliwiać stwierdzenie niejednoznacznego pomiaru w wypadku, jeśli wzorzec będzie odbiegał od wzorców na etapie uczenia.

Zaprezentowany na rys. 8 system analizy danych w ESRG zakłada przeprowadzenie dwóch etapów: etapu kalibracyjnego oraz pomiarowego. Na etapie kalibracji, na podstawie usystematyzowanego zbioru (bazy danych uczących zawierających odpowiedzi czujników), przeprowadzany jest proces uczenia systemu. Dane uczące, inaczej zwane zbiorem kalibracyjnym, pochodzą z pomiarów kalibracyjnych przeprowadzanych w znanych, ustalonych warunkach. Na podstawie ich wykorzystania następuje optymalizacja parametrów zastosowanych metod klasyfikacji lub regresji i system jest przygotowywany do drugiego etapu, czyli rozpoznawania typu lub predykcji stężenia na podstawie nowych pomiarów lotnych związków. Wyróżniamy dwa typy uczenia [127], [128]:

- uczenie z nadzorem (*ang. supervised learning*),
- uczenie bez nadzoru (*ang. unsupervised learning*).

W systemach analizy danych pochodzących z czujników wykorzystuje się metody zaliczane do obydwu typów uczenia. Uczenie z nadzorem wykorzystuje zbiór kalibracyjny zawierający dane pochodzące z czujników wraz z odpowiadającymi im etykietami reprezentującymi poszczególne klasy związków w wypadku zadania klasyfikacji, bądź oczekiwane wartości liczbowe stężenia w wypadku realizacji zadania regresji. Uczenie bez nadzoru stosuje się wówczas, gdy dla danego wzorca nieznana jest odpowiedź oczekiwana na

wyjściu systemu. Dlatego metody realizujące zadanie uczenia bez nadzoru nie wymagają podania etykiet klas reprezentujących poszczególne typy związków lub pożądanych wartości liczbowych reprezentujących stężenie gazu. Metody uczenia bez nadzoru stosuje się często jako etap wstępny analizy, mający na celu transformacje odpowiedzi czujników do nowych przestrzeni obserwacji, na podstawie których następuje etap klasyfikacji bądź regresji. Przetwarzanie danych zarówno podczas etapu uczenia, jak i pracy systemu, przebiega w dokładnie ten sam sposób. W dalszej części rozdziału przedstawiono opis poszczególnych sekcji systemu analizy danych w ESRG oraz wykorzystywanych w nich metod.

Dane z pomiarów czujnikowych

Dane wejściowe do systemu analizy danych w ESRG stanowią sygnały wyjściowe czujników gazu. Tak jak wspomniano w poprzednim rozdziale, w zależności od zastosowanych rozwiązań w innych podsystemach ESRG, będą miały różną postać. W zależności od typu zastosowanych czujników będą to np. wartości rezystancji, tak jak w wypadku czujników półprzewodnikowych lub wartości prądu odpowiadające wartościom napięć pobudzających w wypadku czujników elektrokatalitycznych. Dane z czujników półprzewodnikowych uzyskane w wyniku pomiarów statycznych zawierają pojedyncze wartości rezystancji zmierzone w danej chwili czasu. Dane uzyskane w wyniku dynamicznych pomiarów, bez względu na to, czy uzyskane dzięki wykorzystaniu pobudzenia prędkością przepływu gazu w komorze pomiarowej, czy poprzez wykorzystanie modulacji temperatury, stanowią krzywą odpowiedzi i mają formę ciągu dyskretnych wartości rezystancji. Każda krzywa złożona jest z ustalonej liczby dyskretnych wartości i nazywana jest pojedynczą obserwacją. W nomenklaturze statystycznej, wartości zawarte w wektorze obserwacji noszą nazwę zmiennych objaśniających. Zapis matematyczny pojedynczego wektora obserwacji \mathbf{r} w przypadku czujników rezystancyjnych można przedstawić następująco:

$$\mathbf{r} = [r_1 \ r_2 \ r_3 \ \dots \ r_n], \quad (2.1)$$

gdzie n to długość wektora zawierającego wszystkie wartości rezystancji pojedynczej akwizycji. Wektor obserwacji może, lecz nie musi, mieć wymiaru czasu. W wypadku czujnika elektrokatalitycznego, pojedyncza obserwacja zawiera ciąg dyskretnych wartości prądu odpowiadających różnym wartościom napięcia pobudzającego, z zakresu od -5 V do 5 V i przyjmuje formę krzywej woltamperometrycznej. Zapis matematyczny pojedynczego

wektora obserwacji \mathbf{i} w wypadku danych z czujnika elektrokatalitycznego ma formę:

$$\mathbf{i} = [i_1 \ i_2 \ i_3 \ \cdots \ i_n], \quad (2.2)$$

gdzie n to długość wektora zawierająca wszystkie wartości prądu pojedynczej krzywej woltamperometrycznej.

Zbiór wektorów tworzy macierz obserwacji, która jest wykorzystywana w dalszych analizach. Proces tworzenia macierzy obserwacji dla danych z czujników rezystancyjnych wygląda następująco:

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \vdots \\ r_m \end{bmatrix}, \quad (2.3)$$

gdzie m to liczba obserwacji. Macierz obserwacji w przypadku czujnika elektrokatalitycznego ma następującą postać:

$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} i_1 \\ i_2 \\ \vdots \\ i_m \end{bmatrix}, \quad (2.4)$$

gdzie m to liczba krzywych woltamperometrycznych. Każdej obserwacji przypisuje się odpowiednią etykietę, oznaczającą informację, jaką chcemy uzyskać w wyniku analizy. W wypadku realizacji zagadnienia klasyfikacji, etykietą może być np. typ gazu. W zagadnieniu regresji, informacją przypisaną do każdej obserwacji jest stężenie związku. Wektor etykiet bądź liczb reprezentujących stężenie często w literaturze nazywa się wektorem zmiennych objaśnianych i oznacza się go literą y .

Czujniki rezystancyjne charakteryzują się częściową selektywnością i reagują na obecność wielu różnych związków. Dlatego też wykorzystanie pojedynczych chemorezystorów może być niewystarczające do poprawnej identyfikacji mierzonych gazów. Rozwiązaniem jest stosowanie matrycy od kilku do kilkudziesięciu czujników [129], których odpowiedzi traktuje się zbiorczo podczas analizy. Wykorzystuje się założenie, że każdy z czujników, nawet jeśli nie był projektowany do wykrywania danego gazu, może wnieść informację, która zwiększy efektywność analizy. Dobór liczby czujników zależy od konkretnego zastosowania, często na etapie kalibracji stosuje się selekcję najkorzystniejszych czujników do realizacji

zamierzonego zadania. W przypadku kompozycji macierzy zawierającej pojedyncze wartości rezystancji z pomiarów statycznych czujników (R_{stat}), jak np. w [56], [57], pojedynczy wektor obserwacji zawiera n elementów, gdzie n to liczba czujników, których odpowiedzi wykorzystuje się podczas analizy. Zapis matematyczny macierzy zawierającej m obserwacji złożonej z takich wektorów przedstawiono poniżej:

$$R_{stat} = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & \dots & R_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ R_{m1} & R_{m2} & \dots & R_{mn} \end{bmatrix}, \quad (2.5)$$

Tak przygotowane dane wykorzystuje się w dalszych etapach pracy systemu analizy danych w ESRG. W niektórych zastosowaniach do analizy wykorzystuje się całość informacji zawartej np. w dynamicznej odpowiedzi czujnika zakładając, że informacja o badanym gazie jest zawarta we wszystkich fragmentach krzywej odpowiedzi. W wielu sytuacjach, pożądane jest wykorzystanie metod redukcji wymiaru danych pomiarowych, z zachowaniem informacji o badanym gazie. Następnym etapem analizy, wykonywanym jeszcze przed redukcją wymiaru danych, jest wstępne przetwarzanie danych pomiarowych.

Wstępne przetwarzanie danych

Wstępne przetwarzanie danych jest wykorzystywane w celu przygotowania danych pomiarowych do dalszej analizy w taki sposób, by zwiększyć jej efektywność. Z jednej strony umożliwia dostosowanie danych do wymagań wykorzystywanych metod klasyfikacji bądź regresji, tak jest np. w przypadku metody SVM [130], gdzie dane muszą być przeskalowane do wartości z przedziału $\{0,1\}$, z drugiej strony umożliwia zwiększenie efektywności rozpoznawania gazu lub predykcji stężenia poprzez zmniejszenie wpływu dryftu sygnału dzięki korekcji linii bazowej czujników [3], [4]. Niektóre metody wstępnego przetwarzania danych [131], [132] umożliwiają zmianę kształtu zmierzonych przebiegów i potencjalne uzyskanie dodatkowej informacji z danych. Przykładem takiej metody jest standaryzacja Z, inaczej zwana autoskalowaniem. Metody wstępnego przetwarzania stosuje się w danych pochodzących z każdego rodzaju czujników.

W niniejszej pracy podczas analiz wybrane procedury wstępnego przetwarzania zostały zaimplementowane zarówno dla danych pochodzących z czujnika elektrokatalitycznego jak i z czujników rezystancyjnych. W wypadku analizy odpowiedzi czujników rezystancyjnych, uzyskanych podczas dynamicznych pomiarów metodą *stop-flow*, wykorzystano normalizację

według poniższego wzoru:

$$R_i^{norm} = \frac{R_i - R_{min}}{R_{min}}, \quad (2.6)$$

gdzie R_i^{norm} to unormowana wartość rezystancji, R_i oznacza wartość rezystancji w i -tym punkcie pomiarowym, zaś R_{min} to wartość rezystancji czujnika przed ekspozycją na badany gaz (tzw. linia bazowa czujnika) podczas pomiarów. Powyższa metoda normalizacji jest jedną z metod korekcji linii bazowej czujników i nosi nazwę metody frakcyjnej [70].

W wypadku danych z czujnika elektrokatalitycznego, w postaci zbioru krzywych prądowo – napięciowych zastosowano dwie metody wstępnego przetwarzania. Pierwsza polegała na przeskalowaniu krzywych ze zbioru kalibracyjnego i walidacyjnego do wartości z przedziału [0, 1]. Celem przeskalowania było dostosowanie danych do wymogów metody SVM, która była później wykorzystana [133]. Formuła umożliwiająca taką normalizację danych przedstawiona jest poniżej:

$$I_{mn}^{norm} = \frac{I_{mn} - \min(i_n)}{\max(i_n) - \min(i_n)}, \quad (2.7)$$

gdzie I_{mn}^{norm} jest macierzą znormalizowanych krzywych prądowo-napięciowych, I_{mn} to oryginalna macierz obserwacji, indeks m oznacza numer wiersza macierzy (każdy wiersz, to kolejna obserwacja), indeks n oznacza kolejne kolumny macierzy (zawierające kolejne zmierzone wartości prądu odpowiadające wartościom napięć pobudzających czujnik). Normalizacja przeprowadzona według wzoru 2.7 umożliwia zachowanie kształtów poszczególnych obserwacji. Kolejną zastosowaną metodą wstępnego przetwarzania danych było autoskalowanie. Wzór umożliwiający przeprowadzenie takiej operacji ma następującą postać:

$$I_{mn}^{skal} = \frac{I_{mn} - \text{mean}(i_n)}{\text{std}(i_n)}, \quad (2.8)$$

gdzie I_{mn}^{skal} jest macierzą przetransformowanych krzywych, I_{mn} to oryginalna macierz, przed autoskalowaniem, m jest indeksem oznaczającym kolejne wiersze, zaś n kolejne kolumny macierzy obserwacji. Oznaczenia mean oraz std to odpowiednio wartość średnia oraz odchylenie standardowe z kolejnych kolumn macierzy obserwacji. Dane po zastosowaniu metod wstępnego przetwarzania poddawane są dalszym etapom analizy. Kolejnym etapem

analizy, często wykorzystywanym w ESRG jest redukcja wymiaru danych.

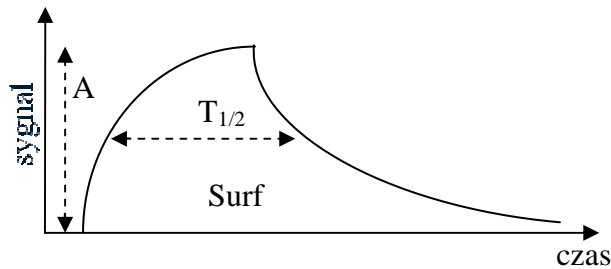
Reprezentacja gazu w postaci cech

Przyczyną, dla której istotnym etapem analizy danych pochodzących z czujników gazu jest skonstruowanie możliwie najprostszej reprezentacji badanego gazu, jest złożoność danych pomiarowych [70]. Ważne jest, aby proces wyznaczania cech stanowiących reprezentację badanego gazu przebiegał z zapewnieniem minimalnej straty informacji o mierzonym związku. Cechy, stanowiące nowy zestaw zmiennych wejściowych do metod rozpoznawania wzorców lub regresji (stanowiących kolejny, ostatni etap systemu analizy danych w ESRG), mogą być jawne lub niejawne. Cechy jawne są to parametry wyznaczone bezpośrednio z sygnału czujnikowego. Może to być np. odpowiedź rezystancyjna czujnika w stanie ustalonym lub po określonym czasie ekspozycji na gaz. Zastosowanie pomiarów dynamicznych umożliwia uzyskanie przebiegu sygnału czujnika o bardziej złożonym kształcie. Z takiego przebiegu istnieje możliwość wyznaczenia różnych parametrów, opisujących w sposób syntetyczny różne aspekty zmienności sygnału wyjściowego czujnika. Najczęściej wykorzystywane cechy jawne z sygnałów wyjściowych czujników gazu to [70]:

- wartość sygnału zmierzona po określonym czasie ekspozycji na gaz [134],
- maksymalna lub minimalna wartość sygnału w określonym przedziale czasu [63],
- średnia z wartości sygnału [135],
- całka z sygnału czujnika, stanowiąca pole powierzchni pod krzywą [136],
- pochodna chwilowa sygnału, tzn. iloraz przyrostu odpowiedzi sygnału wyjściowego czujnika w przedziale czasu [134],
- różnica pochodnych sygnału w czasie ekspozycji czujnika na badany gaz i gaz odniesienia [137],
- czas, po którym odpowiedź czujnika osiąga maksymalną lub minimalną wartość [135],
- szerokość połówkowa, czyli szerokość krzywej w połowie maksymalnej lub minimalnej wartości odpowiedzi czujnika [62].

W niniejszej rozprawie, w celu analizy odpowiedzi pochodzących z pomiarów dynamicznych uzyskanych metodą *stop-flow* czujników półprzewodnikowych, wykorzystano następujące cechy jawne: amplituda względna, czyli różnica pomiędzy maksymalną wartością odpowiedzi oraz linią bazową czujnika, pole powierzchni pod krzywą, szerokość połówkowa oraz dwa parametry statystyczne, tzn. kurtozę oraz skośność [62]. Pierwsze trzy parametry

można graficznie przedstawić jak na rys. 9.



Rys. 9. Graficzna prezentacja trzech cech wyznaczanych z dynamicznej odpowiedzi czujnika gazu. A – amplituda względna, S – pole powierzchni pod wykresem, $T_{1/2}$ – szerokość połówkowa.

Cechy jawne z odpowiedzi czujników rezystancyjnych zostały wyznaczone według wzorów:

- *Amplituda względna*

$$A = |R_{max} - R_{min}|, \quad (2.9)$$

gdzie R_{max} to maksymalna wartość odpowiedzi czujnika, zaś R_{min} to wartość minimalna.

- *Powierzchnia pod krzywą*

$$Surf = \sum_{i=n_1}^{n_2} R_i, \quad (2.10)$$

gdzie R_i to wartość pojedynczej rezystancji odpowiedzi czujnika na i -tej pozycji w wektorze obserwacji, n_1 – oznacza początek wektora, n_2 – koniec wektora.

- *Skośność*

$$Sk = \frac{\mu_3}{\sigma^3}, \quad (2.11)$$

gdzie μ_3 oznacza trzeci moment centralny, zaś σ to odchylenie standardowe.

- *Kurtoza*

$$Kurt = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (R_i - \mu)^4}{\sigma^4} - 3, \quad (2.12)$$

gdzie μ oznacza wartość średnią, σ to odchylenie standardowe, indeks $i = 1, 2, \dots, n$ to długość wektora obserwacji, zaś R_i to wartość rezystancji na i -tej pozycji w wektorze obserwacji.

- *Szerokość połówkowa* – obliczana na podstawie odległości wartości rezystancji, które

stanowią połowę amplitudy przebiegu sygnału wyjściowego czujników podczas etapu ekspozycji na gaz oraz etapu płukania.

W wypadku analizy odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego również wykonano badania nad wykorzystaniem cech jawnych, takich jak wartości maksymalne pików prądowych oraz pola powierzchni pod górną i dolną częścią krzywej prądowo-napięciowej, jak również pole całkowite. Dodatkowo wyliczono i wykorzystano do budowy wektorów cech parametry statystyczne, które zazwyczaj służą do opisu właściwości rozkładów zmiennych, takie jak odchylenie standardowe, kurtozę oraz skośność.

Obok parametrów (cech jawnych) wyznaczanych bezpośrednio z uzyskanych przebiegów sygnałów wyjściowych czujników gazu, bardzo często w systemach analizy danych ESRG wykorzystuje się matematyczne przekształcenia odpowiedzi czujników, w wyniku których uzyskuje się zestaw nowych zmiennych, tzw. cech niejawnych, inaczej mówiąc cech wyekstrahowanych [70], [138], stanowiących reprezentację badanego gazu. Głównym zadaniem takich metod jest redukcja wymiaru danych oraz przygotowanie nowej przestrzeni cech, która w jak najlepszym stopniu odzwierciedla informację o badanym gazie. Metody ekstrakcji cech umożliwiają rozpoznanie wewnętrznej struktury danych wielowymiarowych bez narzucania wewnętrznych kryteriów porządkujących ten zbiór. Zalicza się je do wcześniej wspomnianych metod uczenia bez nadzoru, zwane też są metodami eksploracji danych, choć pojęcie eksploracja danych jest przez Autora rozprawy rozumiane w szerszym zakresie i dotyczy całego zbioru metod wykorzystywanych we wszystkich etapach analizy danych ESRG. Metody ekstrakcji cech umożliwiają bardziej czytelną wizualizację danych wielowymiarowych, dzięki redukcji ich wymiarowości. Zmniejszenie liczby wymiarów wektora cech np. do dwóch lub trzech pozwala zilustrować na płaszczyźnie, bądź w przestrzeni trójwymiarowej, dane oryginalnie często nawet kilkusetwymiarowe, a z takimi często spotykamy się podczas analizy odpowiedzi czujników gazu.

Metody eksploracji danych, które wykorzystuje się w celu ekstrakcji cech z odpowiedzi czujników:

- *Analiza Składowych Głównych (PCA)* – analiza składowych głównych jest jedną z metod eksploracji wielowymiarowych danych [139]. Metodę PCA stosuje się do kompresji i wizualizacji informacji. W wyniku jej działania na macierzy danych wejściowych otrzymuje się zestaw nowych zmiennych, zwanych składowymi, bądź czynnikami głównymi PC (od *ang. Principal Components*). Metoda PCA

stosowana jest głównie do poszukiwania nowych kierunków projekcji w przestrzeni danych tak, aby ujawnić ich nową, często niosącą użyteczną informację. Metoda PCA została wykorzystana w niniejszej pracy do analizy odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego. Dokładniejszy opis tej metody znajduje się w dalszej części rozdziału.

- *Analiza Składowych Niezależnych (ICA, od ang. Independent Components Analysis)* – metoda wyznaczania z wielowymiarowych danych zbioru niezależnych składowych. W odróżnieniu od metody PCA, która również służy do poszukiwania nowego zestawu zmiennych, które są nieskorelowane i wzajemnie ortogonalne, metoda ICA poszukuje składowych niegaussowskich i niezależnych statystycznie [140]. Nie istnieje uniwersalne kryterium wyboru liczby składowych niezależnych. Zawsze ten proces jest przeprowadzany pod nadzorem eksperta, co stanowi pewne ograniczenie tej metody. W analizie sygnałów pochodzących z matrycy czujników gazu metoda ICA z powodzeniem została zastosowana w celu zmniejszenia zakłóceń spowodowanych wpływem temperatury i wilgotności względnej [141] oraz korekcji dryftu sygnału.
- *Analiza skupień* – metody analizy skupień wyszukują przestrzennych związków lub podobieństw między wektorami danych i na tej podstawie je grupują. W metodzie należy zdefiniować miarę podobieństwa wektorów (np. geometryczną odległość między wektorami – odległość euklidesowa lub Mahalanobisa). Dodatkowo, należy przyjąć kryterium, które podlega optymalizacji. Może to być np. maksymalizacja rozrzutu pomiędzy klasami reprezentującymi różne gazy albo minimalizacja rozrzutu obserwacji należących do pojedynczej klasy. Pewnym ograniczeniem metod analizy skupień jest wymóg zapewnienia dużej liczby wzorców uczących, co w niektórych aplikacjach dotyczących analizy sygnałów wyjściowych czujników gazu może przysparzać problemów z ich zastosowaniem. Przykładem metody należącej do tej grupy jest metoda *k-średnich*. W wyniku jej zastosowania dane podlegają podziałowi na *k* rozłącznych skupień. Miarą rozrzutu wewnątrz pojedynczej grupy jest suma kwadratów odległości poszczególnych wektorów danych od centrum skupienia, którym jest wektor średni. Metoda *k-średnich* jest stosowana w połączeniu z innymi metodami, np. logiką rozmytą lub sieciami Kohonena [70].

Analiza Składowych Głównych

Metoda PCA należy do grup metod uczenia bez nadzoru i jest najpowszechniej wykorzystywaną metodą ekstrakcji cech w analizie danych czujnikowych, np. [91], [130], [134], [142]–[144]. Została zastosowana w niniejszej pracy w celu realizacji zadania ekstrakcji cech z odpowiedzi czujników. Metoda realizuje zadanie dekompozycji macierzy obserwacji X , w efekcie czego powstają: macierz koordynatów składowych głównych K , macierz ładunków L oraz macierz szumów, inaczej zwana macierzą składnika losowego E [128]. Dekompozycja przebiega według poniższego wzoru:

$$X = KL^T + E \quad (2.13)$$

W wyniku dekompozycji powstaje nowy zestaw zmiennych, tzw. składowych głównych, które są nieskorelowane i wzajemnie ortogonalne. Składowe główne wyznaczają kierunki największej zmienności oryginalnych danych. Zazwyczaj, dwa lub trzy pierwsze czynniki główne wyjaśniają większą część zmienności. Zachodzi więc znaczna redukcja wymiaru danych z niewielką stratą informacji. Współrzędne reprezentujące dane wejściowe w nowej przestrzeni cech znajdują się w macierzy K . Często stosuje się wizualizację danych w oparciu o dwa lub trzy pierwsze wiersze tej macierzy. Punkty położone blisko siebie na płaszczyźnie lub przestrzeni zdefiniowanej przez składowe główne tworzą zgrupowania, zwane też klasami reprezentującymi podobne wzorce. Wzajemne położenie względem siebie poszczególnych klas, które ujawnia się podczas wykorzystania metody PCA obrazuje strukturę danych, która nie jest możliwa do dostrzeżenia w oryginalnych danych. Analiza macierzy ładunków L również dostarcza informacji o strukturze danych. Macierz ładunków zawiera informację o tym, w jaki sposób oryginalne dane korespondują z otrzymanymi czynnikami głównymi. Można przy jej pomocy dokonać oceny, które zmienne z oryginalnych danych wejściowych w największym stopniu przyczyniają się do wyróżnienia grup wzorców poprzez wykreślenie ładunków cech we współrzędnych zdefiniowanych przez składowe główne. W takiej sytuacji, ładunki, które znajdują się blisko początku układu współrzędnych, wskazują na mały wkład oryginalnych zmiennych w procesie tworzenia poszczególnych klas, zaś te oddalone od początku układu współrzędnych świadczą o znacznym wkładzie zmiennych w procesie tworzenia klas. Innym przykładem możliwości wykorzystania zawartości macierzy ładunków jest wykreślenie tych wektorów ładunków, które odpowiadają składowym głównym niosącym największą informację (zazwyczaj pierwszej i drugiej składowej). Poprzez obserwację

zmienności wektorów ładunków, jest możliwe określenie zmienności w oryginalnych danych. W niniejszej pracy, takie podejście zostało wykorzystane do wyznaczenia zakresu napięć pobudzających czujnik elektrokatalityczny, w którym odpowiedź prądowa osiąga największą zmienność i niesie największą ilość informacji o mierzonym gazie. Reprezentacja gazu w postaci składowych głównych uzyskanych w wyniku metody PCA, ze względu na swoją zredukowaną formę, często stanowi zestaw zmiennych wejściowych do dalszych etapów systemu analizy danych w ESRG, jakim jest analiza jakościowa oraz ilościowa. Metody realizujące zadanie klasyfikacji oraz regresji zostały opisane w następnym podrozdziale pracy.

Metoda korekcji komponentów

Dodatkowym aspektem wykorzystania metody PCA w analizie danych z pomiarów czujnikowych jest możliwość korekcji dryftu sygnału z odpowiedzi czujników. Metodę korekcji opartą na analizie PCA nazwano metodą korekcji komponentów (od *ang. Components Correction*) i przedstawiono w [94]. W przypadku metody korekcji komponentów przyjęto założenie, że dryft występujący w czujnikach gazu ma swój określony kierunek, który uwidacznia się po wykonaniu analizy PCA w postaci przesunięcia punktów reprezentujących odpowiedzi czujników na płaszczyźnie zdefiniowanej przez dwa pierwsze czynniki główne. Jeżeli dryft ma wyraźny kierunek, zazwyczaj pierwsza składowa główna będzie reprezentowała kierunek tego dryftu. Operacja matematyczna polegająca na usunięciu składowej wyznaczającej kierunek dryftu umożliwia ponowne zgrupowanie punktów rozrzuconych na płaszczyźnie czynników głównych. Odbywa się to według wzoru:

$$\mathbf{X}_{kor} = \mathbf{X} - \mathbf{k}\mathbf{l}^T, \quad (2.14)$$

gdzie \mathbf{X}_{kor} to skorygowana macierz, \mathbf{X} – macierz przed korekcją, \mathbf{k} – wektor zawierający koordynaty dryftu w postaci czynników głównych, \mathbf{l} – pierwszy wektor ładunku PCA. Przed zastosowaniem metody należy wyznaczyć kierunek korzystając z próbek kalibracyjnych, wziętych z uzyskanych wyników pomiarów. Informacja o kierunku dryftu znajduje się zazwyczaj w pierwszym wektorze ładunków PCA. W niniejszej pracy zademonstrowano efekt wykorzystania metody korekcji komponentów w celu zmniejszenia wpływu temperatury oraz wilgotności względnej na odpowiedzi rezystancyjnych czujników TGS. Wyniki przedstawiono w czwartym rozdziale rozprawy.

Selekcja cech

Przed etapem klasyfikacji lub regresji, w analizie danych czujnikowych, często

przeprowadza się jeszcze etap selekcji przygotowanych cech. Etap ten ma na celu poszukiwanie takiego podzbioru cech, który w jak najlepszy sposób odzwierciedla informację o badanym gazie i sprawia, że wykorzystana metoda klasyfikacji lub regresji realizuje swe zadanie w sposób najbardziej efektywny. Zadanie selekcji cech może być zrealizowane np. poprzez sprawdzenie wkładu informacyjnego poszczególnych podzbiorów cech i ich wpływu na efektywność rozpoznawania lub zdolności predykcyjne modelu regresji. Spotykane w literaturze metody selekcji, to np. selekcja postępująca, selekcja wsteczna lub selekcja krokowa [145], [146]. W niniejszej pracy, etap selekcji cech był przeprowadzany w wypadku analizy sygnałów wyjściowych matrycy rezystancyjnych czujników gazu. Opis procedury znajduje się w rozdziale szóstym, zawierającym wyniki badań matrycy rezystancyjnych, półprzewodnikowych czujników gazu.

2.2. Metody klasyfikacji i regresji danych z pomiarów czujnikowych

Ostatnim etapem w systemie analizy danych ESRG jest etap rozpoznawania rodzaju zmierzonego gazu, czyli etap klasyfikacji oraz predykcji stężenia gazu, realizowany z wykorzystaniem metod regresji. Metody wykorzystywane podczas tego etapu należą do grup metod uczenia z nadzorem, na podstawie nauki systemu (kalibracji). Na etapie nauki wykorzystuje się zbiór uczący wraz z etykietami zawierającymi informację o typie lub stężeniu gazu dla każdej obserwacji. Po etapie nauki, w którym, w wypadkach niektórych metod zachodzi proces optymalizacji parametrów metody, następuje etap walidacji. Walidacja jest sprawdzeniem poprawności działania metody klasyfikacji albo modelu regresji. Przeprowadza się ją z wykorzystaniem zbioru walidacyjnego, który powinien zawierać obserwacje inne niż wykorzystane na etapie nauki. Istnieje wiele metod klasyfikacji i regresji, które zostały wykorzystane w problemach detekcji lotnych związków. Spośród nich, w niniejszej pracy, wybrano kilka metod, które wykorzystano w badaniach własnych. Jako metody klasyfikacji wybrano: metodę k -NN, metodę LDA, klasyfikator SVM, klasyfikator oparty na sztucznych sieciach neuronowych oraz klasyfikator oparty na metodzie cząstkowych najmniejszych kwadratów PLS. W celu realizacji zadania regresji wykorzystano regresję metodą cząstkowych najmniejszych kwadratów PLS. W dalszej części rozdziału znajdują się opisy poszczególnych metod.

Metoda k -najbliższych sąsiadów

Klasyfikator k -NN umożliwia przypisanie obserwacji do grupy reprezentującej daną klasę

na podstawie najmniejszej odległości wektora obserwacji od najbliższych reprezentantów danej klasy w przestrzeni cech [147]. W metodzie należy zdefiniować jeden parametr – k . Parametr ten oznacza liczbę reprezentantów klasy, względem których odległość przypisywanej obserwacji musi być najmniejsza, żeby doszło do jej zakwalifikowania do tej klasy. Jeśli przestrzeń cech składa się z wielu wymiarów, np. w sytuacji, w której nie wykorzystano metod redukcji wymiaru danych, dla $k > 1$ zwiększa się złożoność obliczeniowa, co stanowi ograniczenie metody. Dlatego w wielu problemach, w tym podczas analizy danych czujnikowych [65], [148], metodę k -NN stosuje się w połączeniu z metodami redukcji danych, np. PCA. Taką procedurę zastosowano również w wypadku analizy odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego, której rezultaty przedstawione są w kolejnym rozdziale pracy oraz w [91].

Metoda LDA

Zadaniem liniowej analizy dyskryminacyjnej jest odnalezienie liniowej kombinacji cech, które najlepiej rozróżniają dwie lub więcej klas w przestrzeni cech. Metoda LDA dąży do maksymalizacji wariancji pomiędzy klasami przy jednoczesnej minimalizacji rozrzutu wewnątrz pojedynczej klasy. Metoda LDA nie stanowi bezpośrednio metody klasyfikacji, jednakże może być przekształcona w klasyfikator dzięki estymacji linii dyskryminacyjnych oddzielających poszczególne klasy [149]. Linie dyskryminacyjne przybierają formę prostych i w wypadku danych separowanych liniowo można utworzyć klasyfikator bazujący na położeniu nowej obserwacji w przestrzeni cech. Jednym z rozwiązań jest przeprowadzenie liniowej analizy dyskryminacyjnej w przestrzeni cech uzyskanej przy pomocy metody PCA. Podejście takie było z powodzeniem zastosowane w analizie sygnałów wyjściowych czujników gazu w celu oceny jakości zielonej herbaty w [150]. W niniejszej pracy takie podejście wykorzystano jako jedną z metod umożliwiających rozpoznanie klas reprezentujących pięć rodzajów lotnych związków na podstawie odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego.

Metoda cząstkowych najmniejszych kwadratów

Metoda cząstkowych najmniejszych kwadratów (metoda PLS) jest głównie wykorzystywana do tworzenia modeli kalibracyjnych w celu przeprowadzenia analizy ilościowej. W przeciwieństwie do metod eksploracji danych (jak np. PCA), w których przekształcenia wykonywane są na jednej macierzy danych (zwanym macierzą zmiennych

objaśniających X), metoda PLS należy do grupy metod uczenia z nadzorem i wykorzystuje również drugi zbiór zmiennych, nazywany macierzą zmiennych objaśnianych Y (Y może być również wektorem, jeśli zawiera tylko jedną kolumnę, np. wartości stężeń gazów). Celem metody PLS jest utworzenie modelu zależności między zbiorami X i Y , przyjmującego postać macierzy współczynników regresji, który umożliwia przewidywanie wartości zmiennych objaśnianych zawartych w macierzy Y , przy użyciu jedynie zestawu zmiennych objaśniających [151]. Metoda PLS została opracowana dla wypadków, gdy analizowane dane są zaszumione lub niekompletne. W przeciwieństwie do metod należących do grupy uczenia maszynowego, czy też „sztucznej inteligencji”, takich jak metoda SVM lub sztuczne sieci neuronowe, statystyczna metoda PLS może z powodzeniem być wykorzystana w sytuacjach, gdy liczba zmiennych objaśniających jest duża, nawet znacznie większa niż ilość obserwacji w zbiorze kalibracyjnym [152].

Metoda PLS, w zależności od problemu badawczego, może być wykorzystana na kilka różnych sposobów. Z jednej strony w wyniku jej działania otrzymuje się zestaw nowych zmiennych, zwanych zmiennymi ukrytymi LV (od *ang. Latent Variables*), który może być wykorzystany w sposób analogiczny do składowych głównych otrzymanych metodą PCA. Zmienne ukryte w metodzie PLS są tworzone tak, aby:

- dobrze opisywały wariancję zbioru X ,
- dobrze opisywały wariancję zbioru Y ,
- uwzględniały kowariancję między zbiorami X i Y .

Z drugiej strony, metoda PLS może być wykorzystana do konstrukcji modelu regresji jeśli zmienne w macierzy Y są zmiennymi ciągłymi, czyli przyjmują wartości liczbowe np. stężeń gazu. Metoda PLS może być również wykorzystana jako metoda klasyfikacji. Przyjmuje wtedy nazwę PLS-DA, czyli analiza dyskryminacyjna metodą cząstkowych najmniejszych kwadratów. Różnica między regresją a klasyfikacją w wypadku metody PLS polega na innej strukturze zbioru zmiennych objaśnianych. W wypadku realizacji zadania klasyfikacji, zamiast macierzy lub wektora zmiennych ciągłych wykorzystuje się wartości skategoryzowane, oznaczające liczbową reprezentację poszczególnych klas.

Model PLS znajduje taki kierunek zmienności w zbiorze X , który odpowiada kierunkowi maksymalnej zmienności zmiennych objaśnianych Y . Równania, które realizują zadanie dekompozycji macierzy X oraz Y przedstawiono poniżej:

$$X = TP^T + E, \quad (2.15)$$

$$Y = TQ^T + F, \quad (2.16)$$

gdzie T jest macierzą wyników PLS, P oraz Q to macierze ładunków PLS, zaś E i F oznaczają macierze błędu. Nowe zmienne, LV, inaczej nazywane macierzą wyników PLS, oznaczone są jako predyktory macierzy Y i są zarazem efektem przekształcenia macierzy X . Wyniki PLS są wzajemnie ortogonalne i zwykle kilka pierwszych zmiennych ukrytych zawiera wystarczającą ilość informacji do zamodelowania zależności między macierzami X i Y , co stanowi niejako analogię do uzyskanych czynników głównych w metodzie PCA, w której również kilka pierwszych czynników w wystarczającym stopniu wyjaśnia wariancję danych wejściowych.

Metoda PLS, ze względu na swoje właściwości, jest powszechnie stosowana w chemii analitycznej, a także w systemach analizy danych czujnikowych, np. [130], [141], [153]–[155]. W niniejszej pracy wykorzystano metodę PLS zarówno w celu realizacji zadania klasyfikacji, w wypadku analizy odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego, jak również w celu realizacji zadania regresji, podczas analizy odpowiedzi matrycy rezystancyjnych czujników gazu.

Maszyna wektorów nośnych

Koncepcja klasyfikatora, który umożliwiłby nieliniową separację dwóch klas została zaproponowana przez Vapnika w [156]. Pierwotnie opracowano rozwiązanie, które umożliwiło liniową separację dwóch klas. W celu liniowego rozdzielenia wzorców, metoda nazwana maszyną wektorów nośnych (SVM) wyszukuje liniową hiperpłaszczyznę w taki sposób, że odległość między najbliższym punktem danych (ze zbioru uczącego), a wyznaczoną hiperpłaszczyzną, tzw. marginesem, jest jak największa. Punkty danych, przez które przechodzą granice marginesów określa się jako wektory nośne [157]. Metoda SVM jest dosyć odporna na zakłócenia, ponieważ podczas etapu uczenia klasyfikatora następuje optymalizacja polegająca na maksymalizacji marginesu, przez co SVM może uzyskać dobre właściwości uogólniające. Zasada działania metody SVM polega na transformacji oryginalnych danych, często liniowo nieseparowalnych, do wyższych wymiarów, w których jest możliwe znalezienie liniowej hiperpłaszczyzny dyskryminacyjnej. Pomimo, że w oryginalnej koncepcji wykorzystywane były liniowe przekształcenia, wraz z rozwojem metody powszechne stało się wykorzystywanie tzw. funkcji jądrowych (od *ang. kernel functions*) jako funkcji przekształcających oryginalne dane. Przykładem stosowanych funkcji jądrowych są np. funkcje wielomianowe, sigmoidalne lub radialne. W niniejszej pracy,

w części eksperymentalnej, zastosowano radialną funkcję jądrową, której wzór przedstawiono poniżej:

$$k(x_i, x_i') = \exp(-\gamma \|x_i - x_i'\|^2), \quad (2.17)$$

gdzie x_i oraz x_i' to wiersze w macierzy poddawanej przekształceniom, zaś γ jest to parametr funkcji jądrowej poddawany optymalizacji na etapie uczenia klasyfikatora. Im większa wartość parametru γ , tym większe zakrzywienie uzyskiwanych linii separujących klasy. Innym parametrem, który podlega optymalizacji w toku uczenia jest parametr C , stała, która mówi o szerokości dopuszczalnych marginesów błędów. Im mniejsza jest uzyskana wartość parametru C , tym większy margines pomiędzy separowanymi klasami [130]. Optymalizacja parametrów może być realizowana na różne sposoby, np. metodą k -krotnej walidacji krzyżowej, przeszukiwaniami rozwiązań w zadanym przedziale, tzw. gridsearching lub metodą simpleks [133]. Metoda SVM, oprócz realizacji zadania klasyfikacji, z powodzeniem jest wykorzystywana w problemach realizacji regresji nieliniowej. Wprowadza się tzw. funkcję straty (od *ang. loss function*) ε , której optymalizacja w procesie uczenia pozwala ignorować błędy spowodowane przez punkty leżące w pewnej, określonej odległości od prawdziwego rozwiązania.

Metoda SVM ze względu na swoje właściwości znalazła szerokie zastosowanie w dziedzinie rozpoznawania wzorców. Jej zalety, takie jak możliwość realizacji nieliniowej klasyfikacji oraz regresji, dobre właściwości generalizujące, odporność na zakłócenia oraz niewielkie nakłady obliczeniowe na etapie walidacji (w przeciwieństwie do etapu uczenia), spowodowały, że jest szeroko stosowana również w dziedzinie analizy danych pochodzących z czujników gazu, np. [130], [157]–[160]. W niniejszej rozprawie metoda SVM została wykorzystana w celu rozpoznawania gazów na podstawie odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego. Wyniki tej analizy przedstawiono w kolejnym rozdziale pracy.

Sztuczne sieci neuronowe

Mianem sztucznych sieci neuronowych określa się pewien zbiór struktur matematycznych, wzorowanych na układzie nerwowym człowieka [4]. Podstawowym elementem struktury sieci neuronowej jest neuron. Sztuczny neuron jest to prosty element przetwarzający wartości sygnałów otrzymanych na wejściu w pojedynczy sygnał wyjściowy. Neurony łączą się ze sobą tworząc warstwy. Każdemu połączeniu między neuronami przypisana jest wartość liczbowa zwana wagą. Jeżeli więc występuje para neuronów A i B połączonych ze sobą, to sygnałem wejściowym neuronu B będzie zarówno wynik działania

neuronu A jak i waga połączenia między A i B. Wynik działania każdego wyjścia neuronu przekształcany jest przez funkcję aktywacji, np. funkcję sigmoidalną, tangensoidalną lub liniową. Architektura typowej sieci neuronowej składa się z trzech rodzajów warstw [161]:

- warstwy wejściowej, która służy do pobierania danych wejściowych oraz do ich obróbki wstępnej. Warstwa wejściowa nie podlega procesowi uczenia się, stąd nie uwzględnia się jej w podawaniu ilości warstw sieci. Na przykład mówiąc o sieci jednowarstwowej mamy na myśli sieć, w której warstwą „zerową” jest warstwa wejściowa, a pierwszą warstwa wyjściowa,
- warstw ukrytych, czyli tych warstw, których wyjścia neuronów łączą się z kolejnymi neuronami w następnej warstwie. Sieć neuronowa może zawierać wiele warstw ukrytych,
- warstwy wyjściowej, zawierającej neurony, których wyjście stanowi zarazem wyjście całej sieci neuronowej.

W procesie uczenia sieci neuronowej modyfikowane są wartości wag sieci. Najczęściej stosowanym algorytmem uczenia sieci jest algorytm wstecznej propagacji błędu. Zadaniem algorytmu jest iteracyjne korygowanie wyznaczonych wag połączeń neuronów w sieci, tak aby minimalizować wartość błędu odtworzenia zależności między wejściem oraz wyjściem sieci według danych ze zbioru uczącego. Obecnie istnieje wiele rozwiązań algorytmicznych wykorzystywanych w procesie nauki sieci neuronowych [125], np. wykorzystuje się w tym celu algorytmy genetyczne, bądź metodę symulowanego wyżarzania. Optymalizacja architektury sieci neuronowej polega na wielokrotnym przeprowadzaniu procesu uczenia sieci, z użyciem tego samego zbioru danych uczących, przy zmiennej liczbie warstw ukrytych oraz liczbie neuronów w poszczególnych warstwach. Pewnym ograniczeniem stosowania sztucznych sieci neuronowych jest konieczność posiadania wystarczająco dużego zbioru danych uczących, liczącego ponad sto, a nawet kilkaset lub więcej przykładów.

Sieci neuronowe, ze względu na możliwość realizacji zadania klasyfikacji oraz regresji, również w przypadku nieliniowych danych, znajdują szerokie zastosowanie w dziedzinie analizy danych pochodzących z czujników gazu. Należy zaznaczyć, że z racji tego, iż poszczególne obliczenia wykonywane w neuronach wyuczonej sieci są operacjami liniowymi, sztuczne sieci neuronowe stanowią atrakcyjną metodę, którą można wykorzystać w przenośnych aplikacjach ESRG pracujących poza laboratorium. Architekturę sieci neuronowej można w stosunkowo prosty sposób zaimplementować w przenośnych

komputerach, np. Raspberry PI [126] lub w pamięci mikrokontrolera. W niniejszej pracy, przedstawiono przykład wykorzystania sieci neuronowych w realizacji zadania klasyfikacji gazów na podstawie odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego.

Miary efektywności metod klasyfikacji i regresji

Ocena efektywności systemu analizy danych w ESRG jest ważnym elementem procesu przygotowania systemu pomiarowego do pracy. Pierwszy etap oceny odbywa się podczas kalibracji, z użyciem danych uczących. Przykładem może być wykorzystanie metody k -krotnej walidacji krzyżowej, przy pomocy której można sprawdzić jakie są możliwości uogólniające zastosowanych metod klasyfikacji bądź regresji. W tej metodzie, zbiór kalibracyjny jest dzielony na k podzbiorów i wykonuje się k -krotny proces uczenia metod z użyciem $k-1$ zbiorów jako dane uczące, zaś pozostały zbiór traktuje się jako zbiór testowy. Pozwala to na wstępną ocenę skuteczności ESRG.

Zbliżonym do realnych warunków środowiska pracy ESRG jest użycie w trakcie procesu walidacji zbioru danych zawierającego inne obserwacje niż na etapie nauki. Najbardziej pożądane i istotne z punktu widzenia aplikacyjnego jest wykorzystanie zestawu danych zgromadzonych po dłuższym czasie (np. w odstępie tygodnia lub dłuższym) od przeprowadzenia etapu kalibracji. Biorąc pod uwagę czynniki opisane w rozdziale wprowadzającym niniejszej rozprawy, ESRG zmienia swoje właściwości w czasie i ma to również wpływ na efektywność systemu analizy danych. Niestety, w dostępnej literaturze przedmiotu, takie podejście nie jest często spotykane. Po części wynika to z faktu, że w czujnikowych pomiarach gazów często występuje problem niewystarczająco licznych danych pomiarowych do budowy systemu rozpoznawania wzorców [70]. Jest on skutkiem dużej racochłonności oraz czasochłonności procesu przygotowywania danych wzorcowych. Dlatego też standardową procedurą jest wykorzystanie niezależnego zbioru walidacyjnego uzyskanego np. w wyniku losowego podziału całego zestawu zgromadzonych danych. W niniejszej rozprawie przedstawiono wyniki wykorzystując obydwa podejścia. W wypadku analizy odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego część zbioru wszystkich uzyskanych krzywych prądowo-napięciowych wykorzystano do przygotowania zbioru kalibracyjnego, zaś pozostałe jako zbiór walidacyjny. Natomiast w wypadku analizy matrycy rezystancyjnych półprzewodnikowych czujników TGS firmy Figaro, z racji tego, że badano ich stabilność długoterminową, zestaw danych kalibracyjnych i walidacyjnych był gromadzony na przestrzeni trzech miesięcy, przy jednomiesięcznym odstępie pomiędzy pomiarami

walidacyjnymi i kalibracyjnymi.

W celu oceny efektywności wykorzystanych metod najczęściej stosuje się miary reprezentujące błąd popełniany przez system. W wypadku oceny metod klasyfikacji podstawową miarą, również wykorzystywaną w niniejszej rozprawie, jest miara procentowa oznaczająca liczbę poprawnie przypisanych do właściwej klasy obserwacji CC :

$$CC = \frac{N_p}{N_w} \times 100\%, \quad (2.18)$$

gdzie N_p oznacza liczbę poprawnie przypisanych obserwacji, zaś N_w liczbę wszystkich obserwacji. Najbardziej pożądanym jest uzyskanie stuprocentowej miary CC , co oznacza właściwe przypisanie do danej klasy wszystkich obserwacji ze zbioru walidacyjnego. W wypadku oceny metod regresji, podstawową wykorzystywaną miarą jest $RMSE$, czyli pierwiastek z błędu średniokwadratowego:

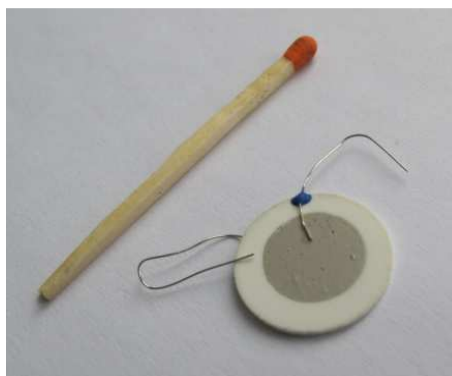
$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \hat{c}_i)^2}{n}}, \quad (2.19)$$

gdzie $i=1,2,\dots,n$ to liczba przypadków testowych, c_i oznacza wyznaczone przez model regresji stężenie, zaś \hat{c}_i to stężenie oczekiwane, czyli rzeczywiste stężenie gazu w pojedynczym przypadku z danych wzorcowych. $RMSE$ jest miarą bezwzględną, jego jednostką jest jednostka wielkości określanej przez system analizy danych, czyli w wypadku predykcji stężenia gazu, jednostką $RMSE$ będzie ppm.

3. Analiza sygnałów wyjściowych czujnika elektrokatalitycznego

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań dotyczące analiz odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego. Badania przeprowadzono na Wydziale Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej, w ramach projektów badawczych „Elektrokatalityczne czujniki gazów toksycznych” finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz „Wieloczujnikowy system pomiaru zanieczyszczeń powietrza” finansowany w ramach programu LIDER przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. W obu projektach funkcję kierownika pełnił dr inż. Grzegorz Jasiński.

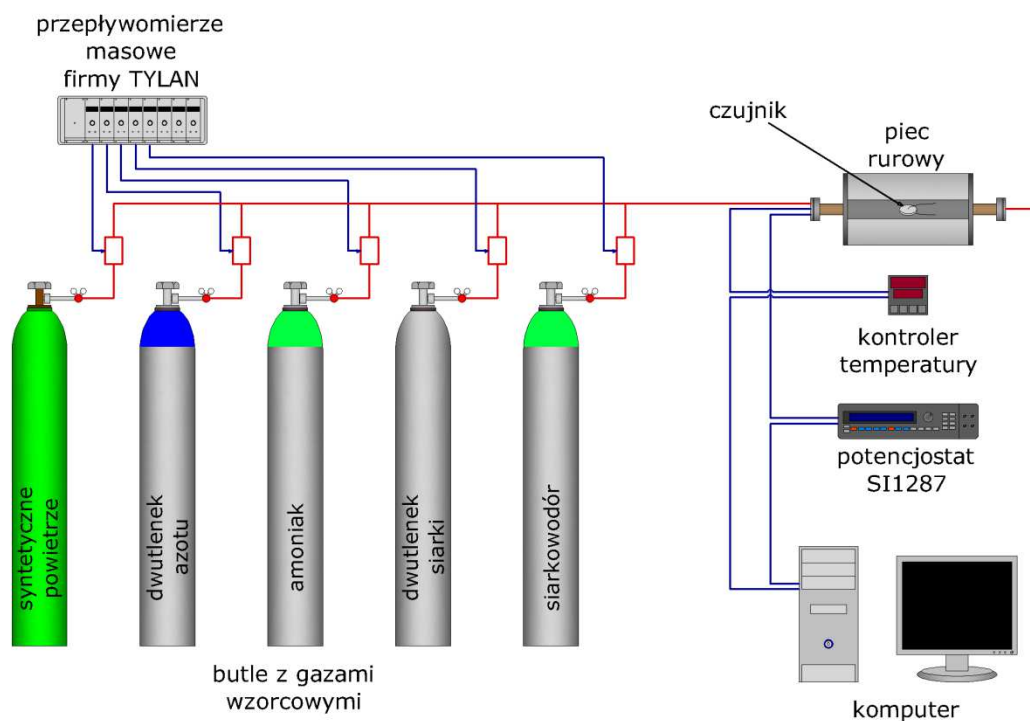
3.1. Konstrukcja i pomiary czujnika



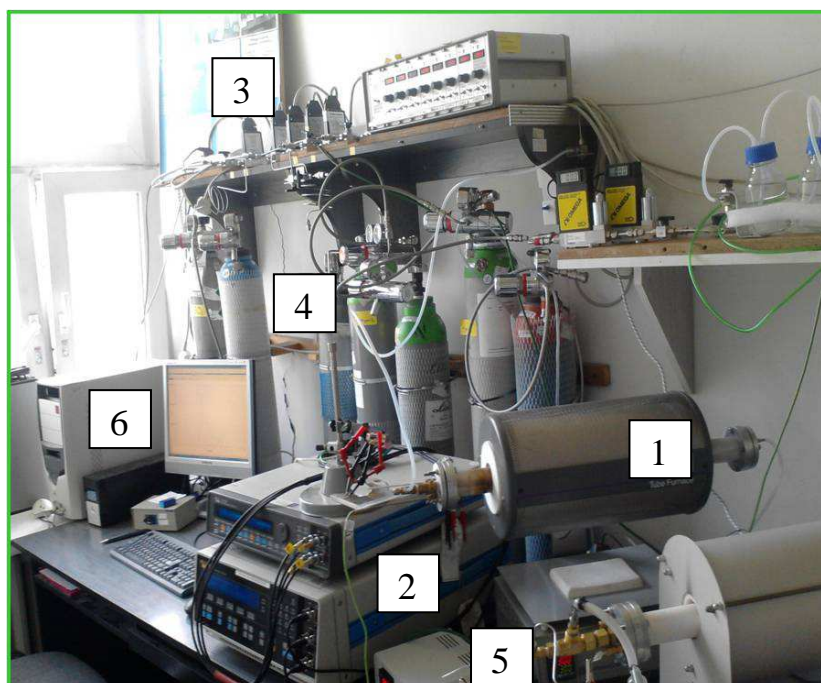
Rys. 10. Elektrokatalityczny czujnik gazu skonstruowany z wykorzystaniem NASICONu jako elektrolitu stałego.

Czujniki elektrokatalityczne przygotowała w ramach prac nad swoją rozprawą doktorską dr inż. Anna Strzelczyk [84]. Była też odpowiedzialna za przeprowadzenie pomiarów odpowiedzi czujnika. Czujnik, którego odpowiedzi były wykorzystane podczas analiz przedstawionych w niniejszej pracy, został wykonany z NASICONu, o wzorze chemicznym $\text{Na}_{2.8}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.8}\text{P}_{1.2}\text{O}_{12}$. Dokładny opis wykonania można znaleźć w [84]. Gotowa konstrukcja czujnika elektrokatalitycznego wykonanego z NASICONu, z elektrodami wykonanymi z pasty platynowej ESL 5542 została pokazana na rys. 10. Pomiary odpowiedzi czujnika przeprowadzone zostały na przygotowanym stanowisku, którego schemat umieszczono na rys. 11, zaś fotografię zawierającą poszczególne elementy na rys. 12. W trakcie pomiarów czujnik umieszczony był w piecu rurowym w celu zapewnienia temperatury pracy 300°C . W trakcie pomiarów, przy wykorzystaniu przepływomierzy masowych firmy TYLAN, zapewniony był stały przepływ gazu przez celkę pomiarową wynoszący $100\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$. Do pomiarów elektrycznych użyto elektrochemicznego interfejsu Solartron SI 1287. Czujnik był

pobudzany symetrycznym, trójkątnym przebiegiem napięciowym o amplitudzie ± 5 V i szybkości przemieszczenia wynoszącej 50 mVs^{-1} (patrz rys. 13).

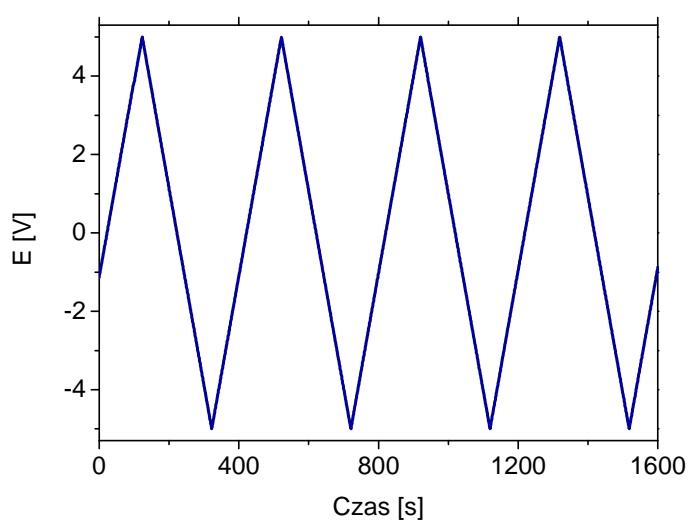


Rys. 11. Schemat stanowiska pomiarowego do badań czujnika elektrokatalitycznego.



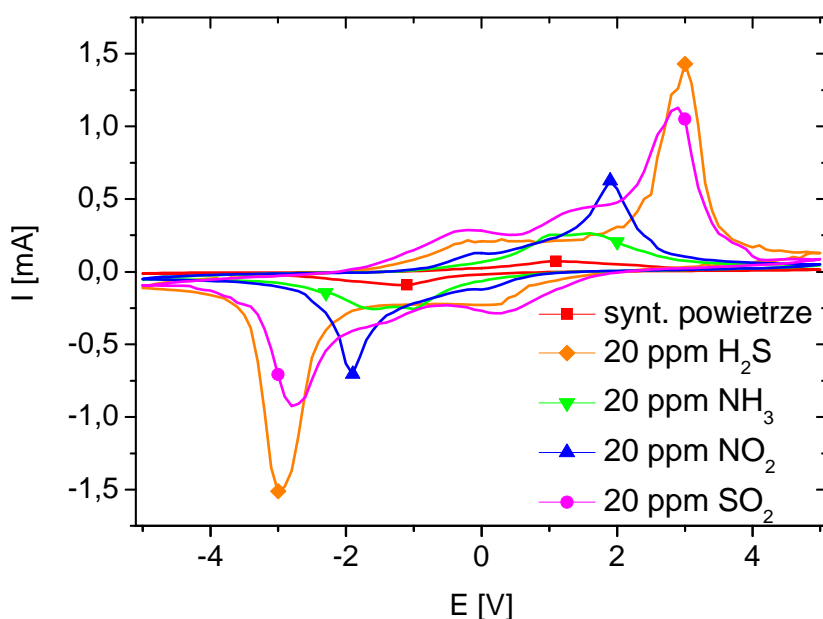
Rys. 12. Stanowisko pomiarowe czujnika elektrokatalitycznego. 1 – piec rurowy z celką pomiarową, 2 – Solartron SI 1287, 3 – masowe kontrolery przepływu, 4 – butle z gazami wzorcowymi, 5 – kontroler temperatury, 6 – komputer PC.

Pomiary były przeprowadzane według następującej procedury. Przed każdym pomiarem, czujnik był poddawany procesowi regeneracji. W trakcie tej procedury, w obecności syntetycznego powietrza czujnik był pobudzany czterdziestoma okresami przebiegu trójkątnego, pokazanego na rys. 13. W tym samym czasie następowała zmiana temperatury w komorze pomiarowej z 300°C do 500°C i następnie ponownie do 300°C. Umożliwiło to oczyszczenie powierzchni czujnika do tego stopnia, że po procesie regeneracji jego odpowiedź w syntetycznym powietrzu była niemal identyczna jak przed rozpoczęciem badań.



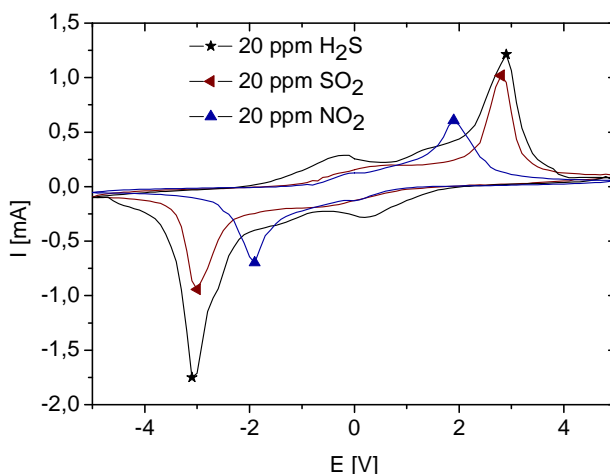
Rys. 13. Sygnał trójkątny pobudzający czujnik elektrokatalityczny.

Pomiary w obecności wybranych lotnych zanieczyszczeń powietrza (przedstawionych w kolejności wykonywania pomiarów), tzn. siarkowodoru w stężeniu 20 ppm, amoniaku w stężeniu 20 ppm, ditlenku azotu w stężeniu 20 ppm oraz ditlenku siarki w stężeniu 20 ppm zmieszanych z syntetycznym powietrzem jako gazem referencyjnym zostały przeprowadzone wykorzystując gazy wzorcowe dostarczone przez firmę Linde Gas. Przed ekspozycją na poszczególne lotne zanieczyszczenia powietrza, zmierzono odpowiedzi czujnika w obecności suchego syntetycznego powietrza. Dane z pomiarów w obecności gazów toksycznych w celu dalszej analizy zostały zgromadzone po ustabilizowaniu się odpowiedzi czujnika, co następowało zwykle po około 10 cyklach pomiarowych. Po każdej ekspozycji na gaz toksyczny, przeprowadzano procedurę regeneracji czujnika. Przykładowe odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego w obecności syntetycznego powietrza oraz zmierzonych lotnych zanieczyszczeń powietrza w stężeniu 20 ppm przedstawiono na rys. 14.



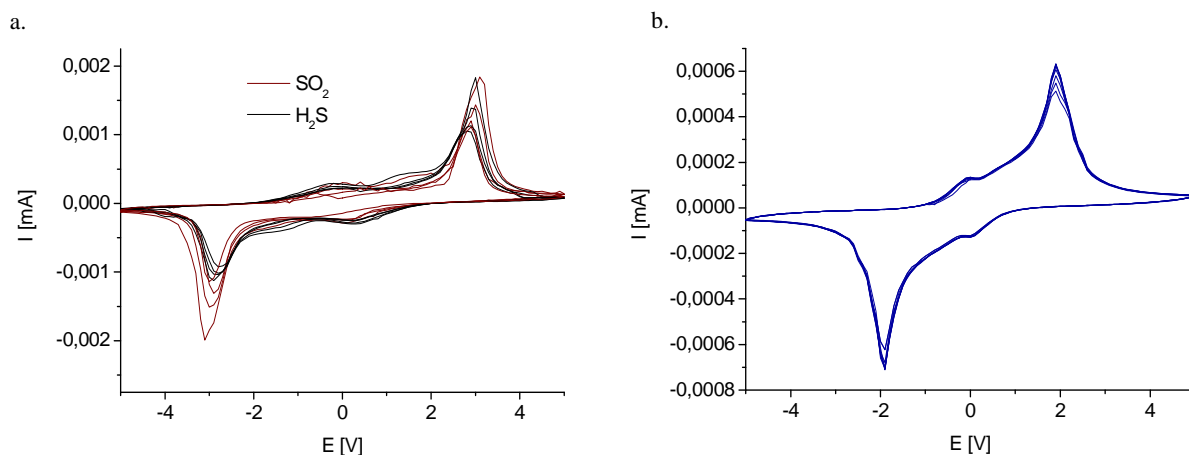
Rys. 14. Krzywe prądowo-napięciowe stanowiące odpowiedź czujnika elektrokatalitycznego w obecności syntetycznego powietrza oraz lotnych zanieczyszczeń powietrza w stężeniu 20 ppm.

Na przedstawionych na rys. 14 krzywych prądowo-napięciowych stanowiących odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego na obecność syntetycznego powietrza oraz wszystkich zmierzonych gazów w stężeniu 20 ppm widać zróżnicowanie jego odpowiedzi, co potencjalnie daje dobre możliwości rozpoznania poszczególnych gazów przy pomocy analizy metodami eksploracji danych. Krzywe stanowiące odpowiedzi na obecność lotnych związków zawierających siarkę, tzn. siarkowodór oraz ditlenek siarki charakteryzują się występowaniem najwyższych pików prądowych zarówno podczas pobudzania dodatnim napięciem trójkątnym jak i ujemnym. Dodatkowo, pik dodatni jak i pik ujemny w wypadku tych związków nie mają takiej samej wysokości, w przeciwieństwie do np. pików uzyskiwanych w przypadku odpowiedzi na obecność ditlenku azotu, co dokładniej widać na rys. 15. Również odpowiedzi czujnika w obecności amoniaku są symetryczne, jednakże charakteryzują się mniejszą wysokością pików prądowych. Zarówno wysokość pików jak i jego położenie stanowią czynniki wyróżniające poszczególne związki podczas analizy, dlatego też fakt, że w wypadku każdego zmierzonego gazu, inna jest wysokość ich pików prądowych jak i wartości napięć, które im odpowiadają, należy uznać za przesłankę do efektywnego rozróżnienia poszczególnych związków, np. podczas analizy metodą PCA.



Rys. 15. Odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego na obecność 20 ppm NO_2 , 20 ppm SO_2 oraz 20 ppm H_2S .

Uzyskane krzywe, które wykorzystano w celu kompozycji wielowymiarowego zbioru danych dla potrzeb dalszych analiz cechuje duża powtarzalność, z wyjątkiem odpowiedzi czujnika na obecność związków zawierających siarkę w swoim składzie. Przykład powtarzalności odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego na obecność 20 ppm siarkowodoru oraz 20 ppm ditlenku siarki pokazano na rys. 16 a. Widać na nim przykładowe krzywe prądowo-napięciowe stanowiące odpowiedź czujnika na obydwa związki. W przedstawionym wypadku, co prawda położenie pików prądowych pozostaje niezmiennie, jednakże wysokości pików zmieniają się w znacznym stopniu, co może niekorzystnie wpływać na możliwość rozróżnienia tych związków. Dla porównania, na rys. 16 b. pokazano, że w wypadku odpowiedzi czujnika na obecność 20 ppm ditlenku azotu, uzyskane krzywe prądowo-napięciowe cechuje wysoka powtarzalność kształtu.



Rys. 16. Powtarzalność odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego na obecność: a) 20 ppm SO_2 i H_2S oraz b) 20 ppm NO_2

3.2. Zakres prac badawczych

Zakres prac wykonanych w celu udowodnienia pierwszej postawionej tezy, zawiera następujące zadania (pozycje bibliograficzne umieszczone obok poszczególnych zadań składają się z publikacji Autora powstałych w trakcie realizacji rozprawy doktorskiej):

- zebranie danych i utworzenie wielowymiarowego zbioru kalibracyjnego na podstawie pomiarów odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego w obecności syntetycznego powietrza, siarkowodoru, ditlenku siarki, amoniaku oraz ditlenku azotu,
- optymalizacja parametrów oraz zbadanie skuteczności liniowego (PLS-DA) oraz nieliniowego (SVM) klasyfikatora w procesie detekcji wyżej wymienionych lotnych zanieczyszczeń powietrza, zastosowanych w przypadku wykorzystania:
 - surowych danych pomiarowych pochodzących z czujnika elektrokatalitycznego,
 - danych poddanych metodom wstępnego przetwarzania (normalizacja, autoskalowanie),
 - wyekstrahowanych cech dzięki zastosowaniu metody PCA (wyniki opublikowano w [130]),
- wykorzystanie sztucznych sieci neuronowych w procesie klasyfikacji lotnych zanieczyszczeń powietrza na podstawie cech wyekstrahowanych dzięki zastosowaniu metody PCA (wyniki opublikowano w [162]),
- zredukowanie wymiarów wektorów wejściowych dla klasyfikatora LS-SVM, poprzez wyznaczenie parametrów statystycznych oraz parametrów wyznaczonych z krzywych woltamperometrycznych stanowiących odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego na obecność lotnych zanieczyszczeń powietrza. Zbadanie skuteczności zaproponowanego podejścia (wyniki opublikowano w [163]),
- wykorzystanie metody PCA w celu redukcji długości wektora wejściowego zawierającego wartości prądu stanowiące odpowiedź czujnika, w którym zawarta jest informacja wystarczająca do poprawnej identyfikacji lotnych zanieczyszczeń powietrza (wyniki opublikowano w [91]),
- porównanie skuteczności metod klasyfikacji w przypadku zastosowania informacji zawartej w całej krzywej woltamperometrycznej stanowiącej odpowiedź czujnika elektrokatalitycznego oraz zredukowanej do wartości prądów odpowiadających

wyznaczonemu przy użyciu metody PCA zredukowanemu zakresowi napięć pobudzających czujnik. Wykorzystane metody analizy danych w tym wypadku to: metoda PCA (utworzenie nowej płaszczyzny w oparciu o dwa pierwsze czynniki główne) oraz metody klasyfikacji, tj. klasyfikator k -NN i LDA (wyniki opublikowano w [91]).

3.3. Przygotowanie danych do analizy

Odpowiedzi czujnika dla każdego z badanych lotnych związków były zmierzone przy wykorzystaniu interfejsu elektrochemicznego Solartron SI 1287 oraz oprogramowania CorrWare (Scribner Associates Inc.). Serie pomiarowe dla każdego ze związków zostały zarchiwizowane w osobnych plikach tekstowych. W celu przygotowania danych do dalszych analiz, każda krzywa prądowo-napięciowa została wyodrębniona i w ten sposób uzyskano wielowymiarowy zbiór danych.

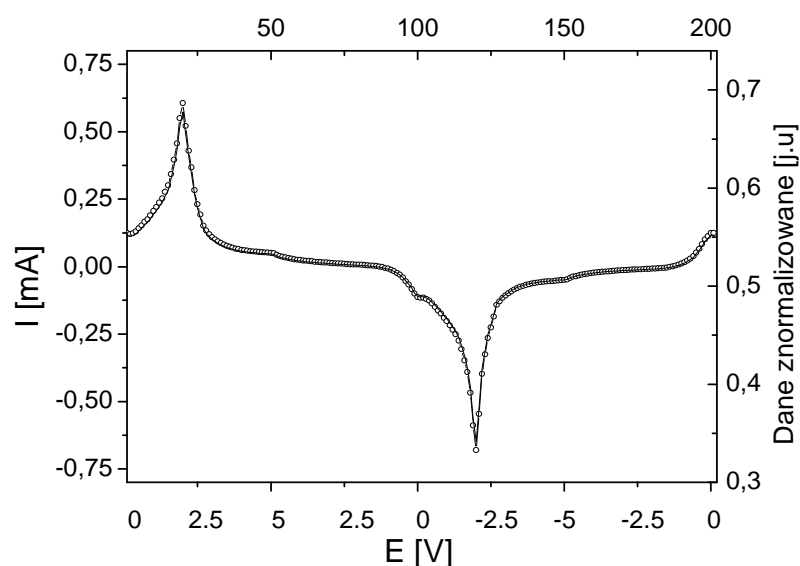
Każda krzywa prądowo-napięciowa zawierała ponad 4000 zmierzonych wartości prądu. Spośród tych wartości, w celu zunifikowania całego zbioru, wybrano 200 wartości prądu, stąd każda obserwacja składała się z 200 cech (zmiennych objaśniających). Pierwsza wartość prądu z wektora obserwacji odpowiadała wartości napięcia pobudzającego czujnik wynoszącego 0 V, zaś każda kolejna wartość odpowiadała wartości napięcia większej lub mniejszej (w zależności od kierunku narastania napięcia w fali trójkątnej) o 0,1 V. W ten sposób, pierwsze 50 punktów w wektorze korespondowało z wartościami napięć z zakresu od 0 V do 5 V, kolejne 100 punktów z wartościami z zakresu od 5 V do -5 V, zaś ostatnie 50 punktów z wartościami z zakresu od -5 V do 0 V. Kolejne wektory zawierające zdyskretyzowane krzywe prądowo-napięciowe i odpowiadające im etykiety klas reprezentujących poszczególne związki posłużyły do skonstruowania zbioru wielowymiarowego, którego wymiar wyniósł 158 (liczba obserwacji) \times 200 (liczba wartości prądu każdej krzywej woltamperometrycznej).

Tabela 3. Kompozycja zbioru kalibracyjnego i walidacyjnego danych z czujnika elektrokatalitycznego.

Klasa	Gaz	Liczba wszystkich obserwacji	Zbiór kalibracyjny	Zbiór testowy
1	Syntetyczne powietrze	117	86	31
2	20 ppm H ₂ S	8	6	2
3	20 ppm NH ₃	9	6	3
4	20 ppm NO ₂	15	11	4
5	20 ppm SO ₂	9	6	3
	Σ	158	115	43

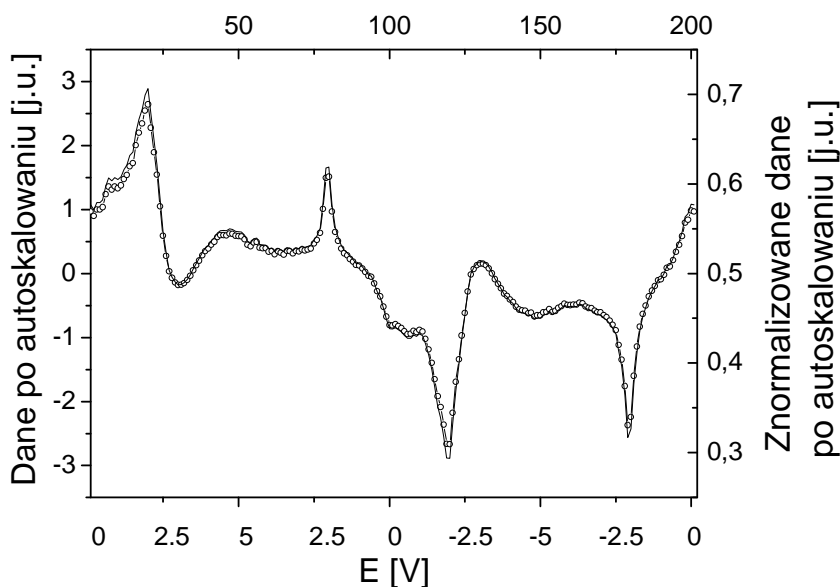
W tabeli 3 pokazano zestawienie wszystkich obserwacji ze zbioru. Dane ze zbioru, w celu utworzenia zbioru kalibracyjnego i walidacyjnego, podzielono w taki sposób, że początkowe 73% obserwacji pochodzących z pomiarów każdego lotnego zanieczyszczenia powietrza wykorzystano w celu kompozycji zbioru kalibracyjnego (zbioru uczącego), zaś końcowe 27% krzywych wykorzystano do utworzenia zbioru walidacyjnego. Zbiór kalibracyjny i walidacyjny wykorzystano w celu ewaluacji efektywności metod klasyfikacji umożliwiających rozpoznanie typu gazu na podstawie odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego. Dodatkowo, przeprowadzono analizę PCA na całym zbiorze zawierającym wszystkie obserwacje, w celu oceny możliwości odseparowania od siebie klas reprezentujących poszczególne gazy. Analizę przeprowadzono zarówno na surowych, jak i autoskalowanych danych, aby ocenić wpływ metod wstępnego przetwarzania danych na uzyskane rezultaty.

3.4. Wstępne przetwarzanie danych pomiarowych i analiza PCA



Rys. 17. Pojedyncza krzywa I-V reprezentująca odpowiedź czujnika na 20 ppm amoniaku w formie wektora cech. Surowe dane pomiarowe oraz dane po normalizacji.

Na rys. 17 przedstawiono przykładową zawartość pojedynczej obserwacji, zawierającą zdyskretyzowaną krzywą prądowo – napięciową stanowiącą odpowiedź czujnika na obecność 20 ppm amoniaku. Oś rzędnych po lewej stronie wykresu wskazuje wartości prądu, w przypadku danych surowych, nie poddanych procesowi wstępnego przetwarzania. Oś rzędnych po prawej stronie wskazuje wartości, jakie uzyskano po poddaniu krzywej procesowi normalizacji, czyli przeskalowaniu zbioru obserwacji do wartości z zakresu $[0, 1]$, w celu dostosowania danych do wymagań metody SVM, którą wykorzystano w dalszej analizie. Proces normalizacji nie zmienił w żaden sposób kształtu krzywej, umożliwił zachowanie oryginalnych cech odpowiedzi czujnika. Wyniki zastosowania kolejnej metody wstępnego przetwarzania danych, czyli autoskalowania, przedstawiono na rys. 18. Podobnie jak na rys. 17, oś rzędnych po prawej stronie zawiera przeskalowane dane, w celu dostosowania ich do wymagań metody SVM. Odpowiedź czujnika poddana procesowi autoskalowania uwidacznia dodatkowe cechy w krzywej woltamperometrycznej, np. w postaci dodatkowych pików. Cechy te mogą być pomocne w procesie rozpoznawania gazu i mogą poprawić efektywność klasyfikacji.



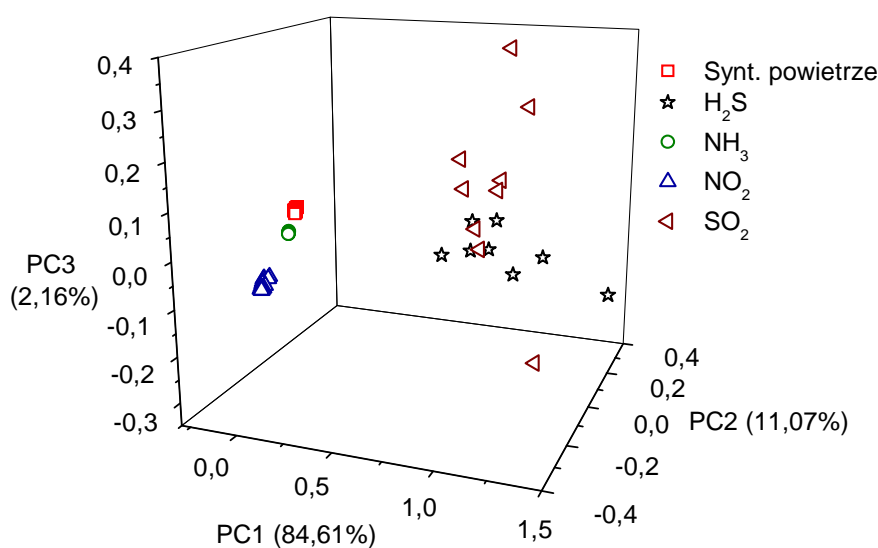
Rys. 18. Pojedyncza krzywa I-V reprezentująca odpowiedź czujnika na 20 ppm amoniaku w formie wektora cech. Dane po autoskalowaniu i normalizacji.

Analiza Składowych Głównych

Analizę PCA przeprowadzono na całym zbiorze uzyskanych danych, zawierającym wszystkie 158 obserwacji, w celu oceny możliwości grupowania się odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego w klasy reprezentujące poszczególne lotne związki. Metodę PCA zastosowano zarówno dla surowych danych jak i poddanych procesowi autoskalowania, aby sprawdzić, czy dodatkowe cechy, uwidocznione na rys. 18, umożliwiają poprawę możliwości separacji obserwacji reprezentujących gazy. W tabeli 4 umieszczono procentowy wkład pierwszych pięciu czynników głównych w wyjaśnienie zmienności danych wejściowych, zarówno dla danych surowych poddanych tylko procesowi normalizacji, jak i autoskalowanych. W obu przypadkach, już dwa pierwsze czynniki główne wyjaśniają ponad 90% wariacji w danych wejściowych. Dlatego też można przypuszczać, że przy pomocy analizy PCA jest możliwa znaczna redukcja wymiaru danych, przy jednoczesnym braku utraty informacji o mierzonym lotnym związku zawartym w całej odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego.

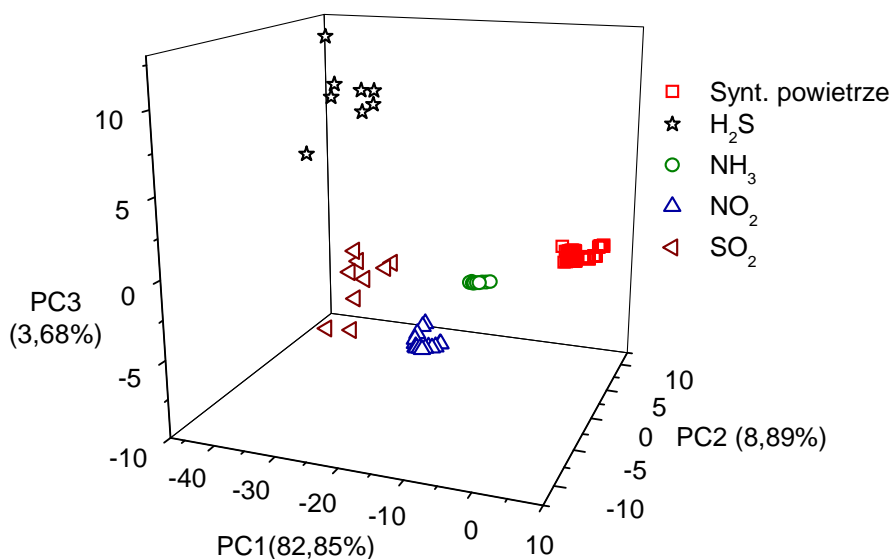
Tabela 4. Procent wariacji danych wyjaśnionych przez poszczególne czynniki główne.

Numer czynnika głównego	Procent wariacji danych znormalizowanych [%]	Procent wariacji danych autoskalowanych [%]
1	84,61	82,85
2	11,07	8,89
3	2,16	3,68
4	0,69	1,28
5	0,54	0,85



Rys. 19. Rzutowanie odpowiedzi czujnika elektrokatalicznego w przestrzeni zdefiniowanej przez trzy pierwsze czynniki główne PCA dla danych znormalizowanych.

Na rys. 19 przedstawiono rzutowanie odpowiedzi czujnika elektrokatalicznego na przestrzeń zdefiniowaną przez trzy pierwsze czynniki główne. Można zauważyć, że odpowiedzi czujnika na obecność syntetycznego powietrza, 20 ppm amoniaku oraz 20 ppm ditlenku azotu tworzą wyraźne, oddzielone od siebie klasy. Odpowiedzi czujnika zmierzone w obecności tych związków były powtarzalne, co ma odzwierciedlenie w reprezentacji tych odpowiedzi w postaci czynników głównych. Punkty reprezentujące te gazy praktycznie nakładają się na siebie. W odróżnieniu od trzech wymienionych wcześniej lotnych związków, odpowiedzi czujnika na 20 ppm siarkowodoru i 20 ppm ditlenku siarki są bardziej rozrzucone w przestrzeni zdefiniowanej przez czynniki główne. Wprawdzie widoczne są zgrupowania tworzące klasy reprezentujące te związki, jednakże występują też punkty odbiegające, co może wpływać niekorzystnie na proces rozróżnienia związków zawierających siarkę w swym składzie.



Rys. 20. Rzutowanie odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego w przestrzeni zdefiniowanej przez trzy pierwsze czynniki główne PCA dla danych autoskalowanych.

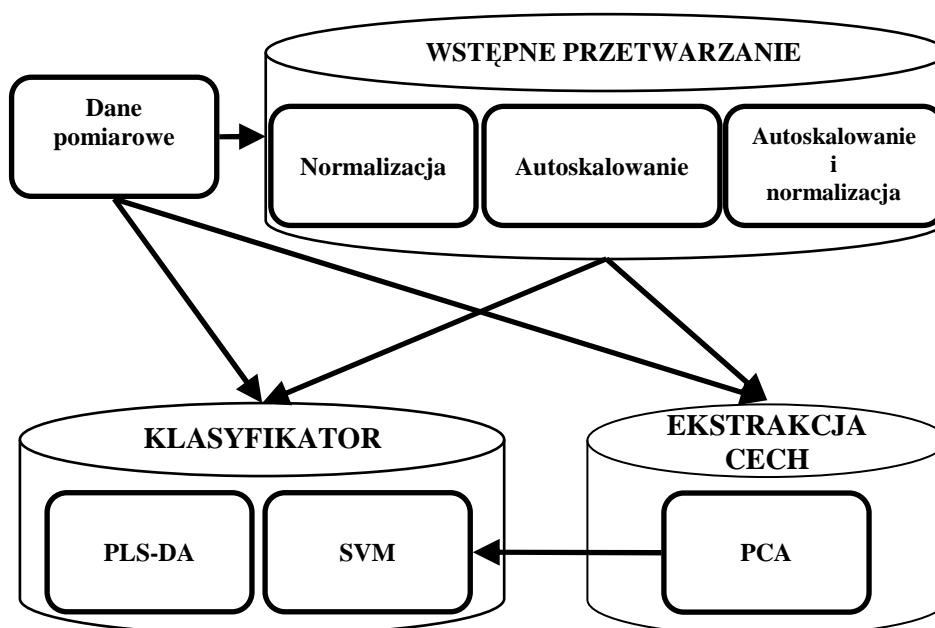
Na rys. 20 przedstawiono rzutowanie odpowiedzi czujnika w przestrzeni zdefiniowanej przez trzy pierwsze czynniki główne po wykonaniu wstępnego przetwarzania danych metodą autoskalowania. Zastosowanie tej procedury spowodowało bardziej wyraźne rozróżnienie wszystkich grup reprezentujących poszczególne związki. W wypadku odpowiedzi czujnika zmierzonych w obecności syntetycznego powietrza, 20 ppm amoniaku oraz 20 ppm ditlenku azotu, w porównaniu do wyników analizy PCA przeprowadzonej na znormalizowanych danych, można zaobserwować większe odseparowanie od siebie klas reprezentujących te związki przy zachowaniu małego rozrzutu w obrębie poszczególnych klas. Poddanie danych procedurze autoskalowania umożliwiło również utworzenie odrębnych klas reprezentujących ditlenek siarki oraz siarkowodór. Klasy reprezentujące te gazy charakteryzują się wprawdzie w dalszym ciągu większym rozrzutem punktów je tworzących, niż w wypadku pozostałych związków, jednakże stały się odseparowane od siebie i leżą w większej odległości w przestrzeni zdefiniowanej przez czynniki główne.

3.5. Efektywność metod detekcji gazów

W niniejszym podrozdziale przedstawione są wyniki zastosowania metod klasyfikacji umożliwiających rozpoznanie typu gazu na podstawie odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego. W pierwszej kolejności przedstawiono analizę efektywności liniowego klasyfikatora PLS-DA oraz nieliniowego SVM. W dalszej części rozdziału umieszczono

wyniki zastosowania sztucznych sieci neuronowych w procesie rozpoznawania gazów, a następnie zbadano możliwość utworzenia reprezentacji gazu w postaci cech wyliczonych z odpowiedzi czujników i zastosowania klasyfikatora SVM w celu rozróżnienia poszczególnych typów lotnych związków.

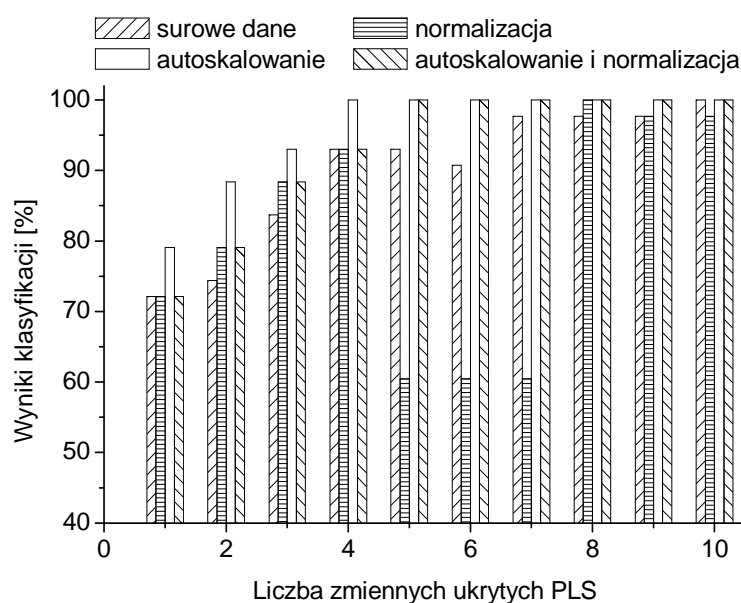
Klasyfikacja metodami PLS-DA oraz SVM



Rys. 21. Schemat analizy odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego w przypadku klasyfikacji metodami PLS-DA oraz SVM.

Schemat analizy odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego z wykorzystaniem metod klasyfikacji PLS-DA i SVM przedstawiono na rys 21. Dla klasyfikacji metodą PLS-DA zbadano jej efektywność w wypadku wykorzystania jako dane wejściowe surowych danych pomiarowych, danych poddanych normalizacji, autoskalowaniu oraz danych poddanych zarówno normalizacji jak i autoskalowaniu. W wypadku klasyfikacji metodą SVM wykorzystano jako dane wejściowe zbiory danych przygotowane w ten sam sposób, co w wypadku klasyfikacji metodą PLS-DA oraz, dodatkowo, wykorzystano metodę PCA w celu ekstrakcji cech z odpowiedzi czujnika i zastosowano otrzymane czynniki główne jako cechy reprezentujące poszczególne gazy w procesie klasyfikacji. Podejście, w którym wykorzystuje się surowe dane pomiarowe polega na założeniu, że cały kształt krzywej voltamperometrycznej zawiera informację o rodzaju mierzonego gazu. W analizie danych z czujników gazu takie podejście również jest wykorzystywane [164]. Dobre rezultaty

uzyskane w procesie klasyfikacji na podstawie surowych danych pomiarowych są pożądane, gdyż stanowiłoby to uproszczenie całego procesu przetwarzania danych. Wszystkie obliczenia niezbędne do przeprowadzenia analizy wykonano w środowisku Matlab (Mathwork Inc.). Skrypty przygotowujące dane do procesu klasyfikacji wykonano samodzielnie, do klasyfikacji metodami PLS-DA i SVM wykorzystano dostępne skrypty, które opisano w [165],[166].



Rys. 22. Rezultaty klasyfikacji metodą PLS-DA dla różnej liczby zmiennych ukrytych.

W celu nauki liniowego klasyfikatora PLS-DA wykorzystano zbiór danych uczących, którego kompozycja została przedstawiona we wcześniejszej części niniejszego rozdziału. Metody wstępnego przetwarzania danych zostały zastosowane również na tym zbiorze danych. Zbadano wpływ, jaki ma złożoność metody PLS-DA na wyniki klasyfikacji poprzez naukę klasyfikatora na podstawie różnej liczby zmiennych ukrytych LV. Liczba LV była zmieniana w zakresie od 1 do 10 w każdym analizowanym przypadku, tzn. dla surowych danych pomiarowych, znormalizowanych, autoskalowanych oraz zarówno autoskalowanych, jak i poddanych normalizacji. Założonym kryterium optymalnej liczby LV była najmniejsza ich liczba potrzebna do skonstruowania klasyfikatora, która umożliwiła uzyskanie 100% wartości współczynnika CC, czyli skuteczności rozpoznawania poszczególnych gazów. Otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 22. Z rysunku wynika, że przy pomocy metody PLS-DA było możliwe uzyskanie 100% skuteczności klasyfikacji, jednakże dla różnej liczby zmiennych ukrytych wykorzystanych do konstrukcji klasyfikatora w wypadku danych surowych i wstępnie przetworzonych. W wypadku klasyfikacji na podstawie danych

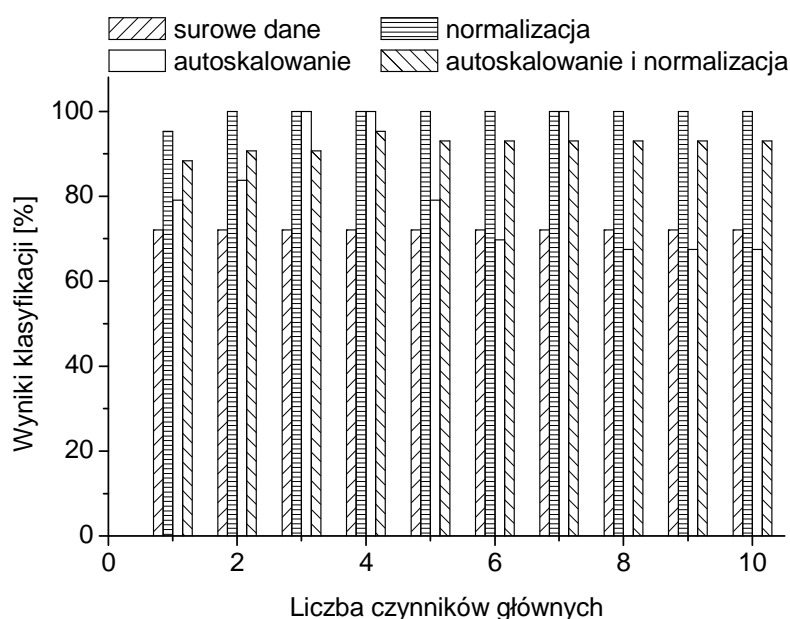
surowych, konieczne było wykorzystanie 10 zmiennych ukrytych w procesie budowy klasyfikatora. Dla danych znormalizowanych trzeba było wykorzystać 8 zmiennych ukrytych, w celu uzyskania 100% skuteczności klasyfikacji. Najlepsze rezultaty osiągnięto przy wykorzystaniu danych autoskalowanych, bez normalizacji. W tym wypadku wystarczyło wykorzystać jedynie cztery zmienne ukryte do konstrukcji klasyfikatora, aby uzyskać 100% skuteczność rozpoznawania gazów. W wypadku normalizacji danych autoskalowanych, liczba zmiennych ukrytych potrzebna do uzyskania 100% skuteczności klasyfikacji była równa 5. Wyniki pokazują, że najmniej złożony model klasyfikacji był możliwy do uzyskania w wypadku danych autoskalowanych, co można było przypuszczać obserwując wykres rzutowania odpowiedzi czujników w przestrzeni zdefiniowanej przez czynniki główne (patrz rys. 20). Zestawienie uzyskanych wyników przedstawiono w tabelach 5 oraz 6.

Tabela 5. Wyliczone parametry metod klasyfikacji zapewniające optymalne rezultaty detekcji gazów.

Parametry metody		Surowe dane pomiarowe	Normalizacja	Autoskalowanie	Autoskalowanie i normalizacja
SVM	C	29.9	29.9	29.9	29.9
	γ	29.9	0.47	0.058	0.47
PCA+SVM	C	29.9	29.9	29.9	29.9
	γ	29.9	7.5	0.029	3.7
	Liczba czynników głównych	2	2	3	4
PLS-DA	Liczba zmiennych ukrytych	10	8	4	5

Metoda SVM, podobnie jak PLS-DA, wymaga etapu kalibracji i optymalizacji parametrów. W tym celu wykorzystano metodę 10-cio krotnej walidacji krzyżowej na danych uczących. Jako funkcję jądrową wykorzystaną gaussowską funkcję radialną, zaś parametry C i γ wyznaczono metodą przeszukiwania założonego zbioru wartości parametrów (tzw. *ang. grid searching*) w celu wyznaczenia optymalnej pary wartości. Przeszukiwanie prowadzono dla wartości $\log_2 C$ oraz $\log_2 \gamma$ w przedziale (-6,6) z krokiem wynoszącym 0,1. Wyniki optymalizacji parametrów dla danych surowych, znormalizowanych i autoskalowanych przedstawiono w tabeli 5. Wartości stałej C były takie same w każdym analizowanym wypadku, współczynniki funkcji jądrowej γ zmieniały swe wartości w zależności od wykorzystanego zbioru danych. Zbadano również skuteczność rozpoznawania gazów przy pomocy metody SVM stosując jako dane wejściowe czynniki główne uzyskane metodą PCA.

Podobnie jak w wypadku zmiennych ukrytych wykorzystywanych do konstrukcji klasyfikatora PLS-DA, zmieniano liczbę czynników głównych będących danymi wejściowymi do klasyfikatora SVM od jednego czynnika do dziesięciu. Procedura znajdowania parametrów klasyfikatora była identyczna jak w wypadku wykorzystania całych wektorów 200 wartości jako danych wejściowych. Wyniki optymalizacji umieszczono w tabeli 5 oraz na rys. 23.



Rys. 23. Rezultaty klasyfikacji metodą SVM dla różnej liczby czynników głównych wykorzystanych jako dane wejściowe.

Zbiorcze wyniki klasyfikacji umieszczono w tabeli 6. Wyniki klasyfikacji przy pomocy metody SVM, z danymi wejściowymi w postaci całej krzywej voltamperometrycznej zawierającej 200 wartości pokazały, że wstępne przetwarzanie danych pomiarowych w znaczący sposób poprawia efektywność klasyfikacji. Najgorsze rezultaty uzyskano wykorzystując surowe dane jako dane wejściowe (współczynnik $CC=72\%$). Normalizacja poprawia skuteczność metody, co potwierdza rekomendacje literaturowe w kwestii znaczącego spadku wydajności klasyfikatora SVM, jeśli dane wejściowe nie są z przedziału małych wartości [133]. Najlepsze rezultaty, tzn. $CC=100\%$, osiągnięto w wypadku danych autoskalowanych i znormalizowanych.

W wypadku połączenia metod PCA oraz SVM, zastosowanie składowych głównych jako reprezentacji gazu i traktując je jako dane wejściowe do klasyfikatora SVM również dało zadowalające rezultaty. Podobnie jak w wypadku klasyfikacji metodą SVM, na podstawie

surowych danych pomiarowych, zastosowanie metody PCA na surowych danych i późniejsza klasyfikacja SVM dała najgorsze wyniki na poziomie 72,1% poprawnego rozpoznania typu gazu. W wypadku zastosowania normalizacji oraz autoskalowania udało się osiągnąć stuprocentową poprawność klasyfikacji. Jednakże, z niewiadomych powodów, w wypadku zastosowania jednocześnie autoskalowania i normalizacji nie udało się osiągnąć takiego wyniku.

Tabela 6. Rezultaty klasyfikacji uzyskane metodami z optymalnymi parametrami.

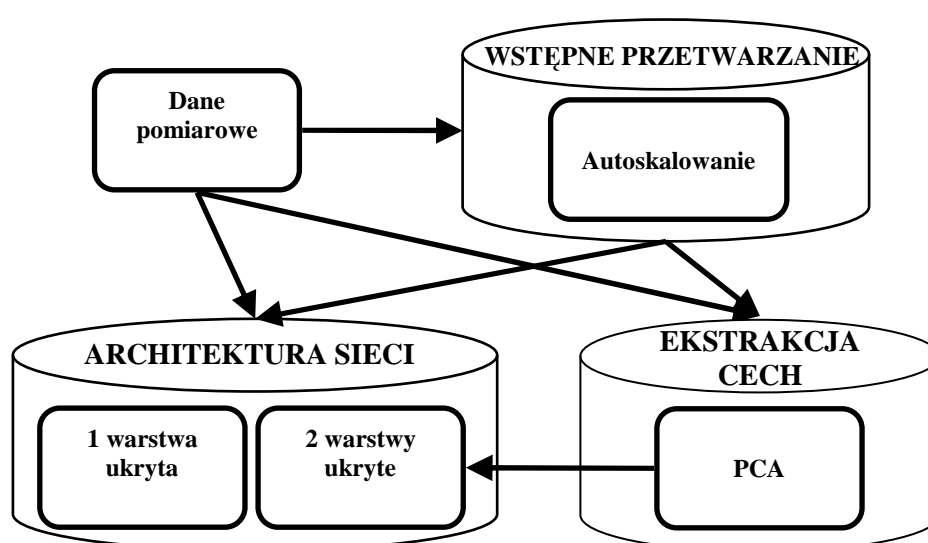
Metoda	Surowe dane pomiarowe	Normalizacja	Autoskalowanie	Autoskalowanie i normalizacja
SVM	72,1%	95,4%	97,7%	100%
PCA+SVM	72,1%	100%	100%	95,3%
PLS-DA	100%	100%	100%	100%

Wyniki zastosowania liniowego klasyfikatora PLS-DA oraz nieliniowego SVM pokazały, że obydwie metody z powodzeniem mogą być zastosowane do analizy odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego. Uzyskane wyniki potwierdziły wrażliwość metody SVM na rodzaj wykorzystanych danych wejściowych i wskazały konieczność stosowania technik wstępnego przetwarzania danych pomiarowych, przynajmniej w zakresie przeskalowania ich do małych wartości z przedziału [0,1]. Efektywnym rozwiązaniem okazało się również wykorzystanie metody PCA w celu ekstrakcji cech z krzywej woltamperometrycznej i klasyfikacja metodą SVM z użyciem składowych głównych jako danych wejściowych. Również w tym wypadku konieczne okazało się wykorzystanie metod wstępnego przetwarzania danych w celu uzyskania stuprocentowej skuteczności klasyfikacji. Metoda PLS-DA okazała się niewrażliwa na rodzaj danych wejściowych, w każdym wypadku osiągnięto współczynnik *CC* na poziomie 100%, jednakże przy różnej liczbie zmiennych ukrytych wykorzystanych do konstrukcji klasyfikatora, tzn. przy różnej złożoności modelu. W dalszej części rozdziału umieszczono wyniki uzyskane podczas zastosowania sztucznych sieci neuronowych w procesie rozpoznawania gazów.

Klasyfikacja z wykorzystaniem sztucznej sieci neuronowej

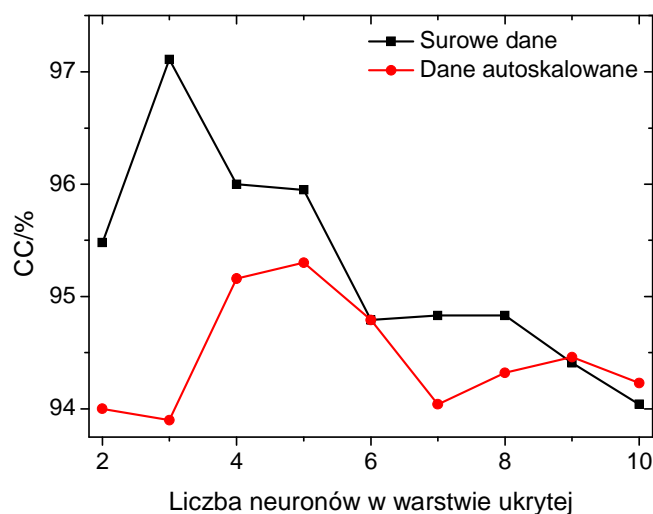
W celu zbadania efektywności zastosowania sztucznej sieci neuronowej do celów rozpoznawania typu gazu na podstawie odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego wykorzystano ten sam zbiór kalibracyjny i walidacyjny, co w wypadku wcześniej omawianych metod PLS-DA oraz SVM. Wykorzystano typową strukturę sieci typu perceptron wielowarstwowy i jako metodę uczenia sieci zastosowano algorytm Marquardta-

Levenberga. W celu nauki sieci i ewaluacji jej efektywności wykorzystano środowisko Matlab oraz toolbox *neural network*. Naukę sieci przeprowadzano z wykorzystaniem jako danych wejściowych surowych danych pomiarowych – zawierających 200 wartości prądu krzywych prądowo-napięciowych, krzywych poddanych procesowi autoskalowania oraz składowych głównych otrzymanych przez zastosowanie analizy PCA, zarówno poddanych autoskalowaniu, jak i bez wstępnego przetwarzania. W każdym wypadku sieć trenowano pięćdziesiąt razy i wyznaczano średnią skuteczność klasyfikacji. Schemat przeprowadzonych analiz przedstawiono na rys. 24.



Rys. 24. Schemat analizy odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego w przypadku klasyfikacji przy wykorzystaniu sztucznej sieci neuronowej.

Najpierw zbadano efektywność najprostszej architektury sieci, zawierającej jedną warstwę ukrytą. Zmieniano liczbę neuronów w warstwie w zakresie od 2 do 10. Jako funkcję aktywacji na wyjściu warstwy ukrytej zastosowano funkcję tangens hiperboliczny, zaś w warstwie wyjściowej funkcję liniową. Wyniki klasyfikacji na podstawie surowych danych pomiarowych oraz danych autoskalowanych umieszczono na rys. 25.

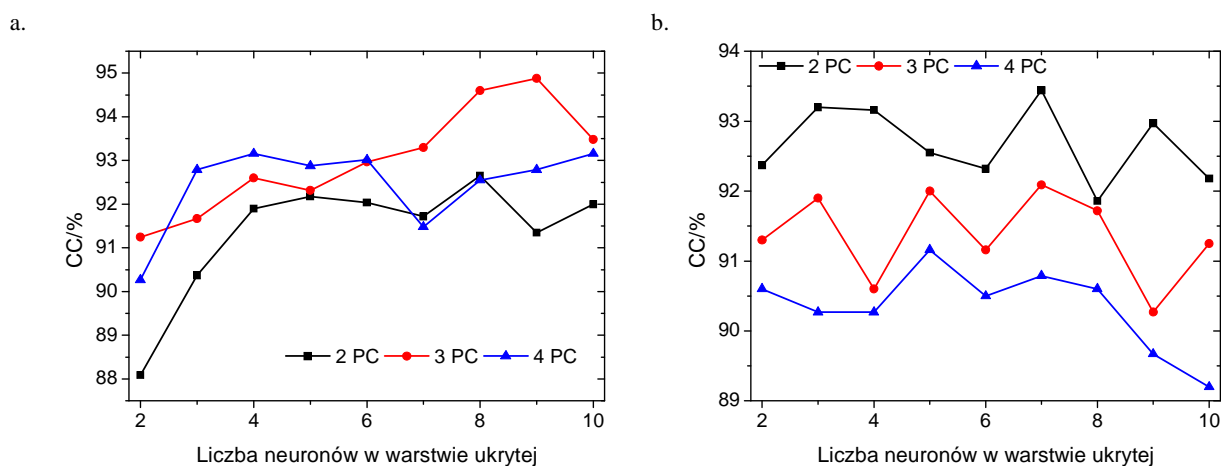


Rys. 25. Średnia skuteczność klasyfikacji sztucznej sieci neuronowej jednowarstwowej dla surowych danych pomiarowych i danych autoskalowanych.

Uzyskane wyniki pokazują, że w wypadku wykorzystania jako danych wejściowych surowych danych pomiarowych, średnia skuteczność klasyfikacji przy użyciu sieci neuronowej spada wraz ze wzrostem stopnia skomplikowania sieci, tzn. wzrostem liczby neuronów w warstwie ukrytej (z wyjątkiem zastosowania dwóch neuronów w warstwie). Zastosowanie surowych danych pomiarowych umożliwiło uzyskanie wyższych średnich wartości współczynnika CC niż w wypadku zastosowania danych autoskalowanych. Najwyższa średnia wartość współczynnika CC dla danych surowych wyniosła 97,1%, dla jednowarstwowej sieci o prostej strukturze składającej się z trzech neuronów w warstwie ukrytej. W wypadku danych autoskalowanych najwyższa średnia skuteczność klasyfikacji ($CC=95,3\%$) została uzyskana dla sieci składającej się z pięciu neuronów w warstwie ukrytej. Należy nadmienić, że spośród pięćdziesięciu sieci wytrenowanych dla każdego badanego wypadku, zdarzały się sytuacje, że udało się uzyskać skuteczność klasyfikacji na poziomie 100%, zatem jest możliwe skuteczne rozpoznawanie gazu z wykorzystaniem sieci neuronowej o prostej strukturze.

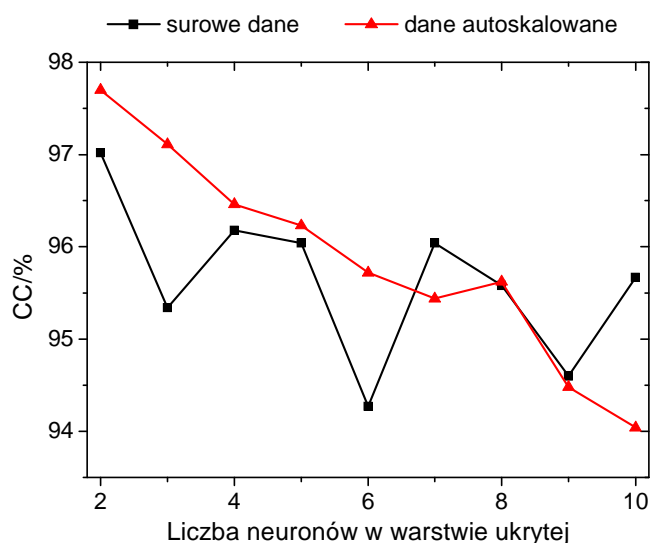
Wyniki uzyskane w wypadku zastosowania jako danych wejściowych wyekstrahowanych cech w postaci składowych głównych wyznaczonych metodą PCA przedstawiono na rys. 26. Wykorzystano składowe główne wyznaczone z macierzy danych zarówno poddanych procesowi autoskalowania (rys. 26 a), jak i surowych, nieprzetworzonych (rys. 26 b). W obydwu wypadkach sprawdzano skuteczność klasyfikacji w sytuacjach, gdy dane wejściowe stanowiły 2, 3 lub cztery pierwsze czynniki główne. W wypadku zastosowania

trzech składowych głównych, uzyskanych z autoskalowanych danych, wraz ze wzrostem liczby neuronów w warstwie ukrytej sieci, wzrasta również średnia skuteczność klasyfikacji. Trend ten nie do końca jest obserwowalny w wypadku zastosowania dwóch oraz czterech składowych. Najwyższa uzyskana wartość średniej skuteczności klasyfikacji wyniosła 94,9% i została osiągnięta w wypadku zastosowania dwóch składowych głównych dla sieci o architekturze składającej się z dziewięciu neuronów w warstwie ukrytej. W wypadku zastosowania jako danych wejściowych składowych głównych wyznaczonych z surowych danych pomiarowych, nie ma widocznego trendu średniej skuteczności klasyfikacji w zależności od liczby neuronów w warstwie ukrytej. Jednakże widać na rys. 26 b, że wraz ze wzrostem liczby czynników głównych podawanych na wejście sieci, spada średnia skuteczność klasyfikacji, niezależnie od architektury sieci. Najlepsze rezultaty uzyskano wykorzystując dwa czynniki główne jako dane wejściowej sieci o architekturze składającej się z siedmiu neuronów w warstwie ukrytej ($CC=93,4\%$). Zarówno w wypadku wykorzystania jako dane wejściowe składowych głównych wyznaczonych z autoskalowanych, jak i surowych danych pomiarowych, w niektórych wypadkach spośród pięćdziesięciu wytrenowanych sieci dla każdej architektury udało się osiągnąć stuprocentową efektywność klasyfikacji. Zatem zastosowanie ekstrakcji cech metodą PCA oraz klasyfikacji przy pomocy sztucznej sieci neuronowej o prostej, jednowarstwowej architekturze, umożliwia detekcję wszystkich typów badanych gazów na podstawie analizy odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego.



Rys. 26. Średnia skuteczność klasyfikacji sztucznej sieci neuronowej jednowarstwowej dla danych wejściowych w postaci czynników głównych po analizie PCA przeprowadzonej na: autoskalowanych danych (a) oraz surowych danych (b).

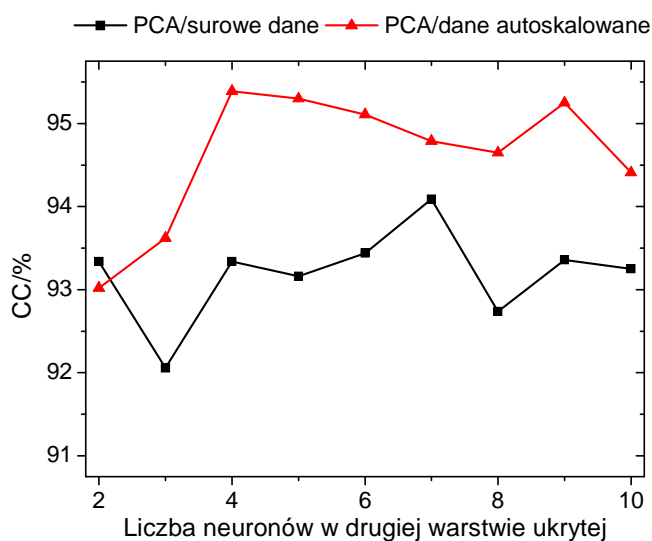
Ostatnim etapem analizy efektywności sztucznej sieci neuronowej w procesie klasyfikacji lotnych związków na podstawie odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego była modyfikacja architektury sieci poprzez dodanie drugiej warstwy ukrytej. Pierwsza warstwa sieci była złożona z takiej liczby neuronów, z jakiej składała się sieć jednowarstwowa, która dawała najlepsze rezultaty w procesie detekcji gazów. Dla poszczególnych rodzajów danych wejściowych liczba neuronów wynosiła: trzy neurony, w wypadku surowych danych pomiarowych, cztery neurony w wypadku danych autoskalowanych, siedem neuronów w wypadku dwóch czynników głównych wyznaczonych z surowych danych, dziewięć neuronów, w przypadku trzech czynników głównych wyznaczonych z danych autoskalowanych. W dodanej drugiej warstwie ukrytej zmieniano liczbę neuronów tak jak w wypadku sieci jednowarstwowej w zakresie od dwóch do dziesięciu. Wyniki skuteczności uzyskanej w wypadku sieci dwuwarstwowej, dla danych wejściowych w postaci surowych danych pomiarowych oraz autoskalowanych przedstawiono na rys. 27.



Rys. 27. Średnia skuteczność klasyfikacji sieci dwuwarstwowych, w przypadku zastosowania surowych danych i danych autoskalowanych jako dane wejściowe.

W wypadku danych wejściowych w postaci surowych danych pomiarowych, sieć dwuwarstwowa umożliwiła uzyskanie nieznacznie wyższej średniej efektywności rozpoznawania gazów w większości przypadków, nie można jednak określić jednoznacznego trendu w zakresie spadku bądź wzrostu efektywności w zależności od liczby neuronów w warstwie ukrytej. Dodanie drugiej warstwy do architektury sieci, w której jako dane wejściowe zastosowano dane autoskalowane, umożliwiło uzyskanie najwyższej średniej wartości współczynnika $CC=97,7\%$ spośród wszystkich analizowanych przypadków. Pomimo

do dodania drugiej warstwy sieć neuronowa nadal ma prostą strukturę, składającą się z czterech neuronów w pierwszej warstwie oraz dwóch w drugiej warstwie ukrytej. Dodanie drugiej warstwy umożliwiło uzyskanie wyższych wartości średnich skuteczności w porównaniu z wynikami sieci jednowarstwowej, z wyjątkiem dziewięciu oraz dziesięciu neuronów w drugiej warstwie. W tych dwóch wypadkach średnie efektywności były porównywalne z wynikami sieci jednowarstwowych. Można też zauważyć, że wraz ze wzrostem liczby neuronów w drugiej warstwie, średnia skuteczność klasyfikacji spada.



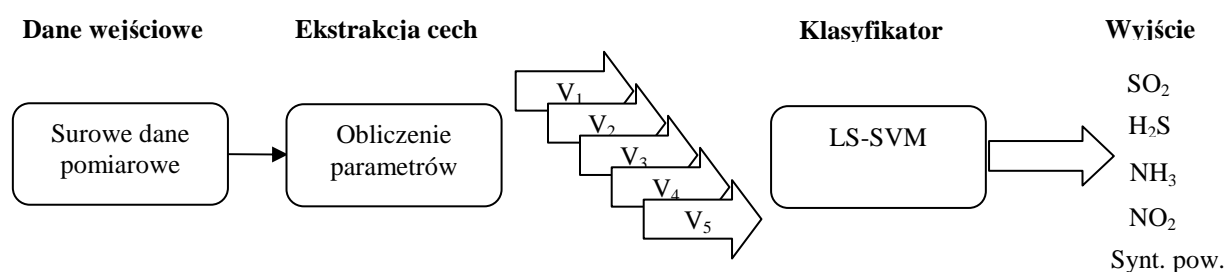
Rys. 28. Średnia skuteczność klasyfikacji sieci dwuwarstwowych, w przypadku zastosowania składowych głównych jako dane wejściowe.

Wyniki uzyskane w wypadku dodania drugiej warstwy ukrytej do sieci, w której dane wejściowe stanowiły czynniki główne przedstawiono na rys. 28. W wypadku czynników głównych wyznaczonych z surowych danych pomiarowych osiągnięto nieznacznie lepsze wyniki dodając drugą warstwę w porównaniu z wynikami dla sieci jednowarstwowej, z wyjątkiem sytuacji, w której zastosowano trzy neurony w drugiej warstwie ukrytej. Najlepszy uzyskany rezultat był na poziomie $CC=94,1\%$ w wypadku sieci o architekturze składającej się z siedmiu neuronów w pierwszej warstwie ukrytej oraz siedmiu neuronów w drugiej. Dla danych wejściowych w postaci czynników głównych wyznaczonych z autoskalowanych danych pomiarowych, dodanie drugiej warstwy ukrytej również umożliwiło poprawę średniej skuteczności klasyfikacji, zwłaszcza przy małej liczbie neuronów w drugiej warstwie ukrytej. Najwyższy średni współczynnik $CC=95,4\%$ został osiągnięty dla sieci o architekturze składającej się z dziewięciu neuronów w pierwszej warstwie ukrytej oraz czterech w drugiej. Należy przy tym nadmienić, że podobnie jak

w wypadku sieci jednowarstwowych, w niektórych przypadkach spośród pięćdziesięciu wytrenowanych sieci dla każdej liczby neuronów w warstwie ukrytej, udało się osiągnąć rezultat klasyfikacji na poziomie 100%.

Wyniki klasyfikacji z wykorzystaniem sztucznych sieci neuronowych pokazują, że wykorzystanie sieci o prostej architekturze umożliwia detekcję różnych rodzajów lotnych związków na podstawie odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego. W dalszej części rozdziału zademonstrowano przykład klasyfikacji gazów na podstawie wyliczonych cech z krzywej woltamperometrycznej oraz klasyfikatora SVM.

Klasyfikacja na podstawie cech z krzywej prądowo-napięciowej



Rys. 29. Schemat analizy odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego.

Kolejnym scenariuszem analizy sygnałów wyjściowych czujnika elektrokatalitycznego była, przedstawiona na rys. 29, procedura, której celem stanowiła klasyfikacja gazów z wykorzystaniem metody SVM, na podstawie danych wejściowych w postaci wektorów cech wyliczonych z krzywej woltamperometrycznej. Jako zbiór kalibracyjny i walidacyjny, z których wyznaczano cechy w celu kompozycji poszczególnych wektorów, wykorzystano te same zbiory co w wypadku opisywanych wcześniej w niniejszym rozdziale analiz. Wszelkie obliczenia wykonano w środowisku Matlab. Jako klasyfikator wykorzystano metodę SVM, w tym wypadku wykorzystując bibliotekę LS-SVM dla środowiska Matlab [167]. W wypadku opisywanej analizy, również wykorzystano gaussowską radialną funkcję jądrową, zaś optymalizacja parametrów metody następowała metodą *simplex* zaimplementowaną w wykorzystanej bibliotece LS-SVM.

Tabela 7. Zawartość sześciu analizowanych wektorów cech.

Wektor cech	Parametry
V_1	$P_1, P_2, min, max, \sigma$
V_2	$P_1, P_2, min, max, skośność$
V_3	$P_1, P_2, min, max, kurtoza$
V_4	$min, max, P_1+P_2, skośność, kurtoza$
V_5	$P_1, P_2, skośność, \sigma, kurtoza$

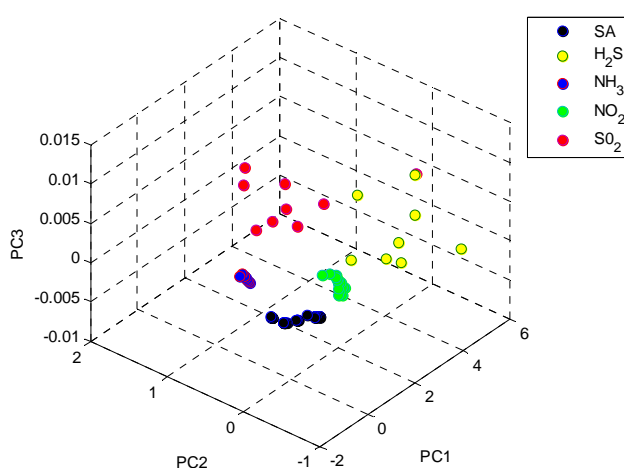
W celu zbadania możliwości detekcji gazów na podstawie wyznaczonych z krzywej voltaperometrycznej parametrów przygotowano pięć zestawów wektorów cech, które stanowiły pojedyncze obserwacje w przygotowanych pięciu zbiorach kalibracyjnych i walidacyjnych. Kompozycja poszczególnych wektorów cech została zawarta w tabeli 7. Wartości parametrów, wyznaczone z odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego oznaczono następująco: P_1 – pole pod górną częścią krzywej prądowo-napięciowej, odpowiadające wartościom napięć pobudzających czujnik w zakresie od 0 V do 5 V oraz od 5 V do 0 V, P_2 – pole pod dolną częścią krzywej prądowo – napięciowej odpowiadające wartościom napięć pobudzających w zakresie od 0 V do -5 V oraz od -5 V do 0 V, min – minimalna wartość prądu odpowiadająca wartości ujemnego pików krzywej odpowiedzi czujnika, max – maksymalna wartość prądu odpowiadająca wartości dodatniego pików krzywej odpowiedzi, $skośność$ – parametr opisujący kształt, w postaci asymetrii statystycznego rozkładu zmiennej losowej, w tym wypadku wykorzystany do opisu kształtu krzywej prądowo-napięciowej, $kurtoza$ – parametr opisujący kształt statystycznego rozkładu zmiennej losowej, w postaci wyłączenia rozkładu, w tym przypadku opisujący kształt krzywej odpowiedzi czujnika, σ – odchylenie standardowe od wartości średniej odpowiedzi czujnika.

Pierwsze trzy wektory cech zawierały w swym składzie pola powierzchni pod górną i dolną częścią krzywej prądowo-napięciowej oraz wartości pików prądowych, jak również po jednym parametrze statystycznym. W wektorze V_1 było to odchylenie standardowe, w V_2 skośność, w V_3 kurtoza. Wyniki klasyfikacji z wykorzystaniem metody SVM przedstawiono w tabeli 8. W wypadku wykorzystania zbioru składającego się z wektorów V_1 udało się uzyskać wartość współczynnika $CC=100\%$, w wypadku wykorzystania zbiorów złożonych z wektorów V_2 i V_3 uzyskano wynik $CC=97,6\%$. Tak jak w wypadku poprzednich analiz, jeśli występowały błędy klasyfikacji, to dotyczyły one związków zawierających siarkę, co było widoczne np. po wykonaniu analizy PCA, gdzie klasy formowane przez te związki były

najbardziej rozrzucone w przestrzeni zdefiniowanej przez czynniki główne. W wypadku zastosowania cech z odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego, ta prawidłowość również miała miejsce. W wektorze cech V_4 zastosowano oprócz pików prądowych również sumę pól P_1 i P_2 , czyli pole całkowite pod krzywą woltamperometryczną oraz skośność i kurtozę. Uzyskany wynik klasyfikacji również był na poziomie $CC=97,6\%$. Poza przypadkiem wykorzystania zbioru złożonego z wektorów V_1 , wartość współczynnika $CC=100\%$ udało się uzyskać również w wypadku wykorzystania zbioru wektorów V_5 . W skład tego zbioru wchodziły pola pod górną i dolną częścią krzywej prądowo-napięciowej oraz wszystkie trzy wykorzystane parametry statystyczne, czyli odchylenie standardowe, skośność i kurtoza. Otrzymane wyniki pokazują, że zarówno cechy wyznaczone z krzywej, takie jak wartości pików prądowych oraz pole pod krzywą umożliwiają skuteczną klasyfikację gazów.

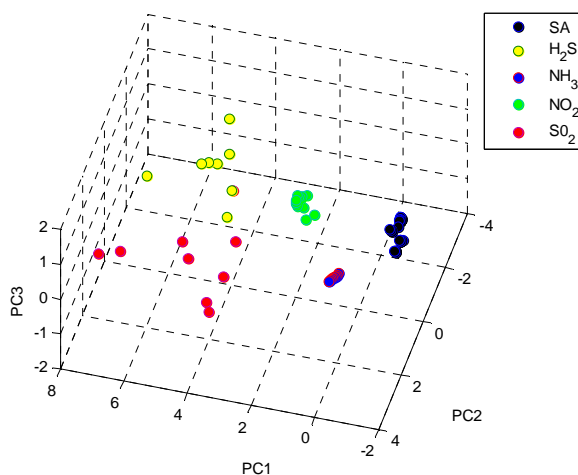
Tabela 8. Wyniki klasyfikacji uzyskane przy wykorzystaniu sześciu analizowanych zbiorów danych.

Zbiór wektorów cech	Wyniki klasyfikacji
V_1	100%
V_2	97.6%
V_3	97.6%
V_4	97.6%
V_5	100%



Rys. 30. Projekcja wektorów cech V_5 bez zastosowania wstępnego przetwarzania w przestrzeni zdefiniowanej przez trzy pierwsze czynniki główne.

Na rys. 30 przedstawiono projekcję punktów reprezentujących poszczególne obserwacje w przestrzeni zdefiniowanej przez trzy pierwsze czynniki główne. Analizę PCA wykonano na zbiorze składającym się z wektorów V_5 , które umożliwiły uzyskanie stuprocentowej skuteczności klasyfikacji metodą SVM. Ilustrację przygotowano w celu wizualizacji możliwości rozróżnienia poszczególnych klas reprezentujących dane związki.



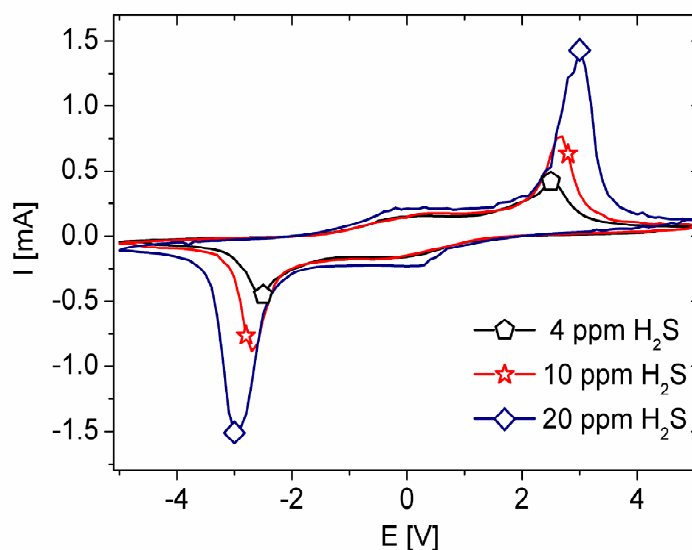
Rys. 31. Projekcja wektorów cech V_5 po autoskalowaniu w przestrzeni zdefiniowanej przez trzy pierwsze czynniki główne.

Projekcję wykonano również dla zbioru składającego się autoskalowanych wektorów V_5 . Wyniki analizy PCA dla cech autoskalowanych pokazano na rys. 31. Na obu przedstawionych rysunkach widać, że punkty reprezentujące syntetyczne powietrze, amoniak oraz ditlenek azotu uformowały klasy o niewielkim rozrzucie punktów w ich obrębie. Natomiast punkty reprezentujące związki zawierające siarkę w swym składzie są bardziej rozrzucone w przestrzeni zdefiniowanej przez składowe główne. Podobna sytuacja była obserwowana podczas analiz PCA przedstawionych we wcześniejszej części niniejszego rozdziału. Można powiedzieć, że jest to kolejny dowód na to, że zaproponowane cechy dobrze odzwierciedlają właściwości krzywych odpowiedzi czujnika na poszczególne rodzaje mierzonych gazów.

3.6. Redukcja wymiaru odpowiedzi prądowej czujnika

W niniejszym podrozdziale zawarto opis kolejnej analizy sygnałów wyjściowych czujnika elektrokatalitycznego. Przedstawiono w nim metodę redukcji liczby danych prądowych z pojedynczej obserwacji, usunięcie których nie wpływa na efektywność klasyfikacji. Wyniki klasyfikacji przeprowadzonej na podstawie ograniczonego zakresu odpowiedzi prądowej czujnika porównano z wynikami uzyskanymi z wykorzystaniem informacji z całej krzywej woltamperometrycznej.

Przygotowanie zbiorów danych



Rys. 32. Odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego na obecność 4 ppm, 10 ppm oraz 20 ppm siarkowodoru.

Celem analizy, której rezultaty opisane są w niniejszym podrozdziale, było określenie możliwości klasyfikacji gazów w wypadku kalibracji z wykorzystaniem zredukowanych zbiorów danych. Redukcja polegała na ograniczeniu liczby punktów w pojedynczej obserwacji, tzn. wartości prądów stanowiących odpowiedź czujnika. W tym celu wykorzystano rozszerzony zbiór kalibracyjny i walidacyjny. Od dr inż. Anny Strzelczyk pozyskano dwadzieścia dwie dodatkowe obserwacje, stanowiące odpowiedzi czujnika na siarkowodor w dwóch różnych stężeniach, 4 ppm oraz 20 ppm. Przykładowe odpowiedzi czujnika na 4 ppm H_2S , 10 ppm H_2S oraz wykorzystywanego wcześniej 20 ppm H_2S przedstawiono na rys. 32. Widać, że wraz ze wzrostem stężenia, zwiększają się wysokości pików prądowych oraz zmienia się ich położenie. Dodatkowe obserwacje dodano do wcześniej opisywanego zbioru, zawierającego 158 obserwacji uzyskując łącznie 180

obserwacji. W celu utworzenia zbioru kalibracyjnego i walidacyjnego dokonano innego podziału danych niż we wcześniej opisywanych przykładach zastosowania metod klasyfikacji danych, gdzie wykorzystano 73% początkowo zmierzonych krzywych jako danych uczących, zaś resztę jako danych walidacyjnych. Tym razem dokonano losowego podziału całego zbioru krzywych woltamperometrycznych w taki sposób, że 50% danych potraktowano jako dane kalibracyjne i 50% jako dane walidacyjne. W ten sposób uzyskano dwa zbiory wielowymiarowe o wymiarach 90×200, których kompozycja przedstawiona została w tabeli 9.

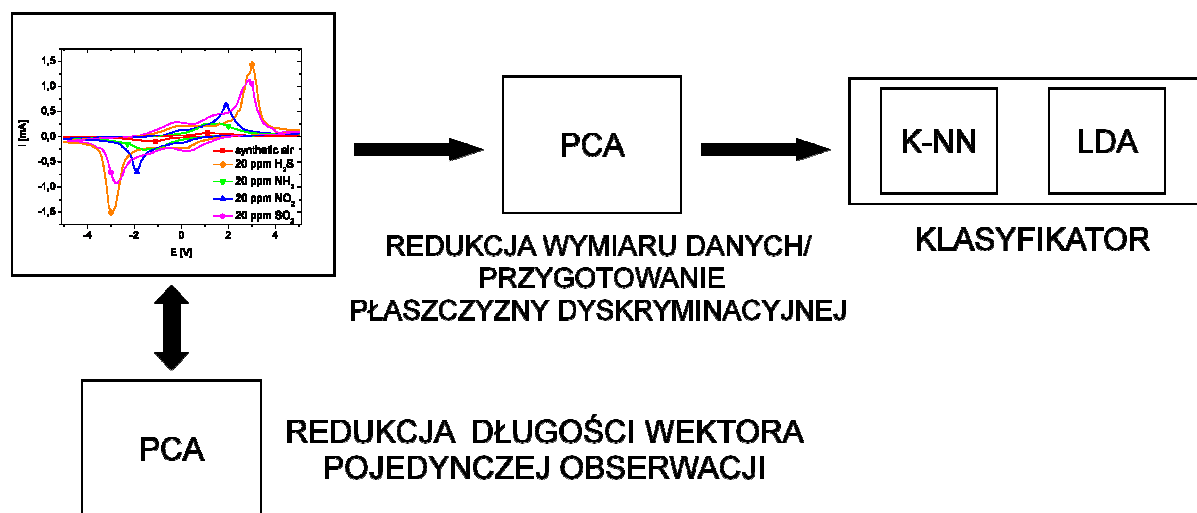
Tabela 9. Kompozycja rozszerzonego zbioru kalibracyjnego i walidacyjnego danych z czujnika elektrokatalitycznego.

Klasa	Gaz	Liczba wszystkich obserwacji	Zbiór kalibracyjny	Zbiór testowy
1	Syntetyczne powietrze	117	57	60
2	4 ppm H ₂ S	12	6	6
2	10 ppm H ₂ S	10	5	5
2	20 ppm H ₂ S	8	4	4
3	20 ppm NH ₃	9	5	4
4	20 ppm NO ₂	15	8	7
5	20 ppm SO ₂	9	5	4
	Σ	180	90	90

Scenariusz analizy

Procedura przeprowadzanej analizy została pokazana na rys. 33. Widać, że analiza PCA została w niej przeprowadzona dwukrotnie, w różnym celu. Wyniki pierwszej analizy PCA przeprowadzonej na zbiorze kalibracyjnym, służyły określeniu zakresu napięć pobudzających czujnik elektrokatalityczny, w którym jego odpowiedź niesie najwięcej informacji o mierzonym typie gazu i ograniczenie zakresu wartości prądów uwzględnianych w procesie klasyfikacji. Druga analiza PCA przeprowadzona na zbiorze kalibracyjnym służyła przygotowaniu płaszczyzny dyskryminacyjnej złożonej z dwóch pierwszych czynników głównych, na którą rzutowane były odpowiedzi zawarte w zbiorze walidacyjnym i następowała klasyfikacja przy pomocy metod k-NN oraz LDA. Transformacje zbiorów

w wypadku opisywanej procedury przeprowadzane były na surowych danych pomiarowych, bez wykorzystania technik wstępnego przetwarzania danych, aby uprościć proces analizy zmniejszając liczbę wykonywanych obliczeń. Wszystkie obliczenia wykonano w środowisku Matlab, korzystając z funkcji zawartych w *Statistics toolbox*.



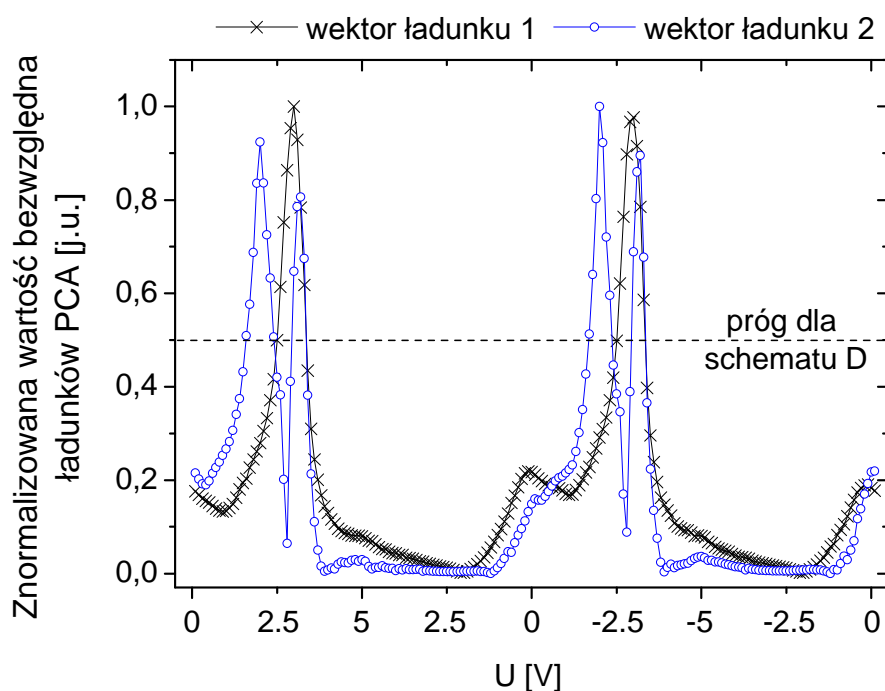
Rys. 33. Procedura analizy danych.

Przygotowano cztery schematy analizy, w których zmieniano liczbę wartości zmierzonych prądów, w celu oceny redukcji wymiaru danych na skuteczność klasyfikacji. Przyjęto założenie, że istnieje określony zakres danych, których usunięcie nie pogarsza możliwości detekcji różnych typów gazu na podstawie informacji zawartej w pozostawionym, ograniczonym zbiorze wartości zmierzonych wartości prądu. Wartości prądów stanowiące zmienne objaśniające w każdym przygotowanym schemacie (oznaczone od A do D) pokazano na rys. 34. W schemacie A zastosowano wszystkie 200 wartości prądu stanowiących odpowiedź czujnika elektrokatalitycznego w celu budowy pojedynczego wektora obserwacji. W schemacie B zastosowano 100 wartości prądu odpowiadające wartościom narastającego napięcia pobudzającego czujnik z zakresu od -5 V do 5 V. Pojedynczy wektor obserwacji w schemacie C składała się również ze 100 wartości prądu, tym razem odpowiadającego zmniejszającemu się napięciu pobudzającemu z zakresu od 5 V do -5 V. W ostatnim schemacie, oznaczonym jako D wykorzystano jedynie 36 wartości prądu, które odpowiadało wyznaczonemu dzięki analizie PCA zakresowi napięć pobudzających czujnik.

Tabela 10. Procent wariacji danych wyjaśnionych przez poszczególne czynniki główne.

Numer czynnika głównego	Procent wariacji danych [%]
1	80,9
2	10,6
3	3,8
4	2,2
5	0,8

Wykresy ładunków dwóch pierwszych składowych głównych umieszczono na rys. 35. Przyjęto próg istotności punktów pomiarowych na poziomie połowy maksymalnej wartości ładunku. Z racji tego, że wykresy ładunków przyjmowały zarówno dodatnie, jak i ujemne wartości, proces selekcji punktów stanowiących odpowiedź prądową czujnika w obserwacji był przeprowadzany na wartościach bezwzględnych wyznaczonych ładunków. Punkty pomiarowe, które znajdowały się powyżej zaznaczonego progu pozostawiano w zredukowanym wektorze stanowiącym obserwację w schemacie D. Uznano, że wartości prądu zmierzone w tym zakresie napięć zawierają największą ilość informacji niezbędną do prawidłowej detekcji poszczególnych gazów. Pozostałe punkty usuwano z wektora obserwacji.



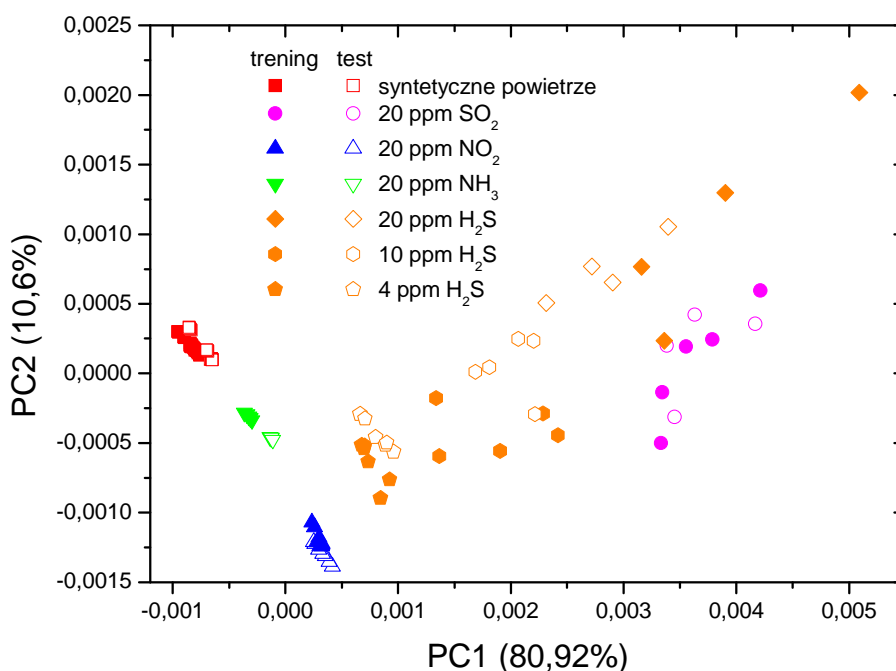
Rys. 35. Wykres znormalizowanych wartości bezwzględnych macierzy ładunków dla dwóch pierwszych czynników głównych.

Powyższa operacja wskazała zakres napięć od ± 1.5 V do ± 3.2 V. Odpowiedzi prądowe czujnika odpowiadające temu zakresowi napięć pobudzających były wykorzystane podczas analizy. Spośród wszystkich 200 wartości prądu z całej krzywej woltamperometrycznej, pozostawiono dzięki wykorzystaniu analizy PCA jedynie 36 wartości.

Porównanie skuteczności klasyfikacji

W celu przygotowania płaszczyzny dyskryminacyjnej, na której odbywać się będzie proces klasyfikacji, wykonano analizę PCA na zbiorze danych uczących. Wykorzystano dwie pierwsze składowe główne w celu przygotowania płaszczyzny dyskryminacyjnej, na której następnie dokonano projekcji danych testowych i przeprowadzono proces klasyfikacji przy użyciu metod k -NN (dla $k=1$ oraz $k=3$) oraz LDA. Zbadano efektywność klasyfikacji dla wszystkich schematów (od A do D).

Schemat A



Rys. 36. Rzutowanie odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego na płaszczyznę zdefiniowaną przez dwa pierwsze czynniki główne dla schematu A.

Na rys. 36 pokazano wyniki analizy PCA przeprowadzonej na danych uczących oraz wyniki rzutowania obserwacji ze zbioru testowego na otrzymaną płaszczyznę dyskryminacyjną zdefiniowaną przez dwa pierwsze czynniki główne. Projekcje punktów ze

zbioru uczącego, reprezentujących syntetyczne powietrze, ditlenek azotu oraz amoniak, podobnie jak w przypadku poprzednio prezentowanych analiz, tworzą zwarte klasy. Punkty ze zbioru walidacyjnego rzutowane na płaszczyznę dyskryminacyjną umiejscowione są w bezpośredniej bliskości do punktów ze zbioru uczącego. Projekcje punktów reprezentujących siarkowodór oraz ditlenek siarki są bardziej rozrzucone na płaszczyźnie dyskryminacyjnej. Dodanie do zbioru wielowymiarowego dodatkowych obserwacji sprawiło, że klasa reprezentująca siarkowodór zajmuje jeszcze większy obszar, niż w przypadku wyników analizy PCA przedstawionej w poprzednich podrozdziałach rozprawy. Pomimo tego, wyniki klasyfikacji pokazują, że w wypadku zastosowania metody 3-NN oraz LDA, jest możliwe uzyskanie wartości współczynnika $CC=100\%$, czyli wszystkie obserwacje zostały poprawnie przypisane do danej klasy. Metoda 1-NN umożliwiła uzyskanie skuteczności klasyfikacji na poziomie 98,6%, co również można uznać za dobry wynik. Zbiorcze zestawienie wyników klasyfikacji umieszczono w tabeli 11.

Schemat B

Wyniki analizy PCA uzyskane dla schematu B pokazały, że podobnie jak w wypadku zaprezentowanych na rys. 36 wyników dla schematu A, punkty reprezentujące syntetyczne powietrze, amoniak i ditlenek azotu, z powodu bardzo dobrej powtarzalności odpowiedzi czujnika, tworzą zwarte klasy i również w tym wypadku było możliwe poprawne przypisanie wszystkich obserwacji reprezentujących te związki, przeciwieństwie do klas reprezentujących siarkowodór i ditlenek siarki. Wyniki klasyfikacji przy pomocy metody LDA wyniosły 94,4%, co stanowi gorszy rezultat niż w referencyjnym schemacie A. Metoda 3-NN umożliwiła uzyskanie skuteczności na poziomie 95,6%. Jedyne poprawę uzyskano w wypadku zastosowania metody 1-NN, przy pomocy której możliwe było poprawne przypisanie wszystkich obserwacji. Zatem, jest możliwe wysnucie wniosku na podstawie uzyskanych wyników, że górna część krzywej prądowo – napięciowej zawiera mniej informacji o mierzonym typie gazu niż cała krzywa. Pomimo tego jest możliwe zastosowanie metody umożliwiającej skuteczną detekcję gazu na podstawie takich danych wejściowych.

Tabela 11. Uzyskane wyniki klasyfikacji metodami k-NN oraz LDA.

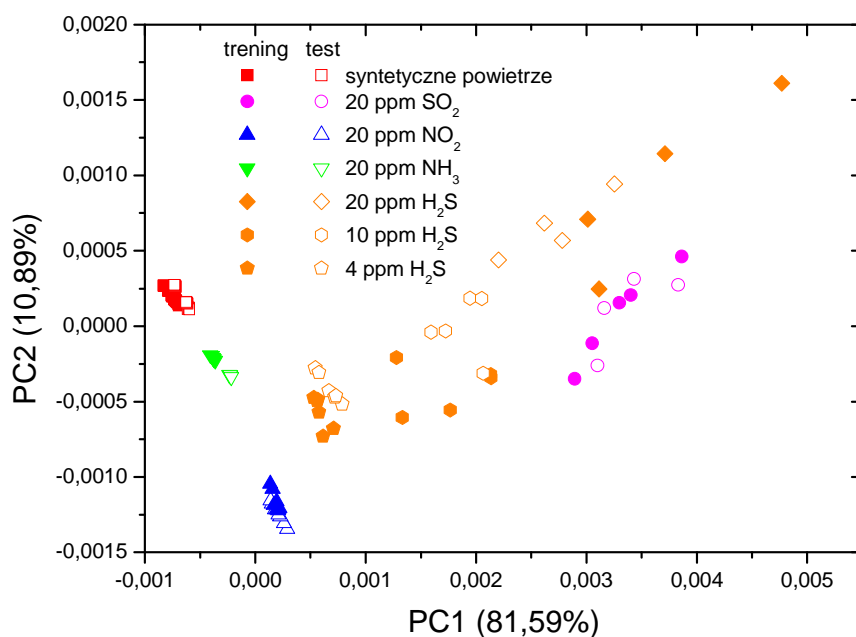
	CC [%]		
	1-NN	3-NN	LDA
Schemat A	98,9	100	100
Schemat B	100	95,6	94,4
Schemat C	98,9	100	98,9
Schemat D	98,9	100	100

Schemat C

Wyniki klasyfikacji na podstawie informacji zawartej w dolnej części krzywej prądowo-napięciowej, umożliwiły uzyskanie średnio wyższych wartości współczynnika *CC* niż w poprzednio analizowanym przypadku. Jedynie przy pomocy metody 1-NN uzyskano niższą skuteczność klasyfikacji, zaś metoda 3-NN umożliwiła uzyskanie stuprocentowej skuteczności rozpoznawania typu gazu. Także możliwe jest wysunięcie wniosku, że w wypadku dostępnych danych, informacja zawarta w dolnej części odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego umożliwia lepsze rozróżnienie typu mierzonego gazu, co prowadzi do wyższych wartości współczynnika *CC*.

Schemat D

Ostatnia analiza była przeprowadzona na najbardziej zredukowanej liczbie zmiennych w wektorze obserwacji, zawierającym 36 wartości prądu odpowiadającym napięciom pobudzającym z zakresu $\pm 1,5$ V do $\pm 3,2$ V. Wykres prezentujący płaszczyznę dyskryminacyjną wyznaczoną przy wykorzystaniu dwóch pierwszych składowych głównych oraz rzutowanie punktów ze zbioru walidacyjnego na tę płaszczyznę przedstawiono na rys. 37. Płaszczyzna dyskryminacyjna z rys. 37 wygląda bardzo podobnie do tej przedstawionej dla schematu A (patrz rys. 36). Ten fakt sugeruje, że istotna informacja o typie gazu jest zawarta w odpowiedzi czujnika zmierzonej w wybranym zakresie napięcia pobudzającego. Nie ma znaczących różnic w kształcie i położeniu punktów reprezentujących poszczególne gazy. Uzyskane wyniki klasyfikacji w wypadku schematu D są identyczne jak w przypadku referencyjnym. Wartość współczynnika *CC* wyniosła 100% zarówno przy zastosowaniu metody 3-NN jak i LDA.



Rys. 37. Rzutowanie odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego na płaszczyznę zdefiniowaną przez dwa pierwsze czynniki główne dla schematu D.

Jakkolwiek informacja o typie mierzonego gazu jest zawarta w całej krzywej prądowo – napięciowej stanowiącej odpowiedź czujnika elektrokatalitycznego, wyniki przeprowadzonego eksperymentu pokazały, że jest możliwa znacząca redukcja zakresu danych bez pogorszenia efektywności rozpoznawania gazu. Wykazano, że przy pomocy metody PCA i obserwacji wektorów ładunków, jest możliwe wyznaczenie zakresu napięć pobudzających czujnik, w którym odpowiedź prądowa czujnika zawiera wystarczającą ilość informacji do przeprowadzenia skutecznej detekcji różnych rodzajów lotnych związków. W warunkach laboratoryjnych nie ma konieczności redukcji zakresu danych, jednakże w wypadku np. systemów czasu rzeczywistego, redukcja zakresu danych pomiarowych może znacząco usprawnić proces analizy danych w ESRG.

3.7. Podsumowanie rozdziału

W rozdziale przedstawiono efekty wykorzystania metod wstępnego przetwarzania danych, ekstrakcji cech oraz metod klasyfikacji w celu analizy odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego. Uzyskane wyniki pokazują, że zarówno statystyczne metody klasyfikacji, tzn. metody PLS-DA, *k*-NN oraz LDA, jak również metody uczenia maszynowego (SVM oraz sztuczne sieci neuronowe) umożliwiają rozpoznanie typu mierzonego gazu na podstawie informacji zawartej w odpowiedzi pojedynczego czujnika

elektrokatalitycznego. Przeprowadzone analizy dotyczyły rozpoznania czterech różnych lotnych zanieczyszczeń powietrza, tzn. amoniaku, ditlenku azotu, siarkowodoru oraz ditlenku siarki. Wykorzystanie pojedynczego czujnika w ESRG, który jest zdolny do detekcji różnych typów lotnych związków umożliwiłoby uproszczenie konstrukcji przyrządu pomiarowego. Zastosowane metody eksploracji danych mogłyby zostać zaimplementowane jako system analizy danych takiego przyrządu. Część z nich, tak jak np. sztuczne sieci neuronowe, po procesie nauki, w łatwy sposób mogą być zaimplementowane np. w pamięci mikrokontrolera lub procesora sygnałowego, gdyż obliczenia wykonywane w takim klasyfikatorze sprowadzają się do wykonywania prostych operacji mnożenia oraz dodawania. W pracy pokazano, że w przypadku analizy odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego, już sieci neuronowe o prostej architekturze, tzn. zawierające jedną lub dwie warstwy ukryte, umożliwiają realizację zadania klasyfikacji różnych lotnych zanieczyszczeń powietrza. Pozostałe metody również mogą być implementowane w pamięci układów elektronicznych ESRG, np. stosując przenośny komputer Raspberry PI i umożliwić detekcję, nawet w czasie rzeczywistym, lotnych związków. Wyniki zawarte w pracy, dotyczące sposobu redukcji danych pomiarowych, na podstawie której dokonywano klasyfikacji pokazały, że jest możliwe uproszczenie procesu analizy danych z pomiarów dokonywanych przy wykorzystaniu czujnika elektrokatalitycznego. W rozdziale pokazano tę możliwość poprzez traktowanie jako dane wejściowe zredukowanej liczby wartości prądu oraz reprezentację typu gazu w postaci cech, zarówno w postaci wyliczonych parametrów, jak i w postaci czynników głównych uzyskanych po analizie PCA. W każdym wypadku uzyskano stuprocentową wartość współczynnika CC. Biorąc pod uwagę ograniczenia podczas wykonywania badań, takie jak dostępność danych z pomiarów czujnika różnych gazów, ale w jednym stężeniu (z wyjątkiem siarkowodoru), należy stwierdzić, że przedstawione w niniejszym rozdziale wyniki potwierdzają prawdziwość postawionej tezy, iż wykorzystanie metod eksploracji danych do analizy odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego umożliwia identyfikację różnych rodzajów lotnych zanieczyszczeń powietrza.

4. Analiza sygnałów wyjściowych czujników rezystancyjnych

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań dotyczące analiz odpowiedzi matrycy rezystancyjnych, półprzewodnikowych czujników gas TGS firmy Figaro. Badania przeprowadzono na Wydziale Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej, częściowo w ramach projektu badawczego „Wieloczujnikowy system pomiaru zanieczyszczeń powietrza” finansowanego w ramach programu LIDER przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

4.1. Matryca czujników gazu i stanowisko pomiarowe

Do badań eksperymentalnych, których wyniki przedstawiono w niniejszym rozdziale, wykorzystano przygotowaną matrycę ośmiu komercyjnie dostępnych czujników TGS firmy Figaro. Czujniki były umieszczone w dwóch, szeregowo połączonych komorach pomiarowych. W każdej komorze znajdowało się pięć czujników gazu oraz czujnik temperatury (w jednej komorze był to czujnik Pt 100, zaś w drugiej Pt 1000). Z uwagi na możliwość jednoczesnego pomiaru rezystancji dziesięciu kanałów, do badań wykorzystywano maksymalnie osiem czujników TGS. Zdjęcie matrycy przedstawiono na rys. 38.



Rys. 38. Matryca czujników TGS firmy Figaro.

W tabeli 12 umieszczono czujniki, które wykorzystywano podczas badań. Numery #1 oraz #2 umieszczone w kolumnie opisującej rodzaj czujnika wskazują na pierwszą lub drugą komorę pomiarową. Niektóre z czujników były zdublowane, tzn. umieszczono je po jednym egzemplarzu w każdej komorze pomiarowej. Temperatura wewnątrz komory #2 była

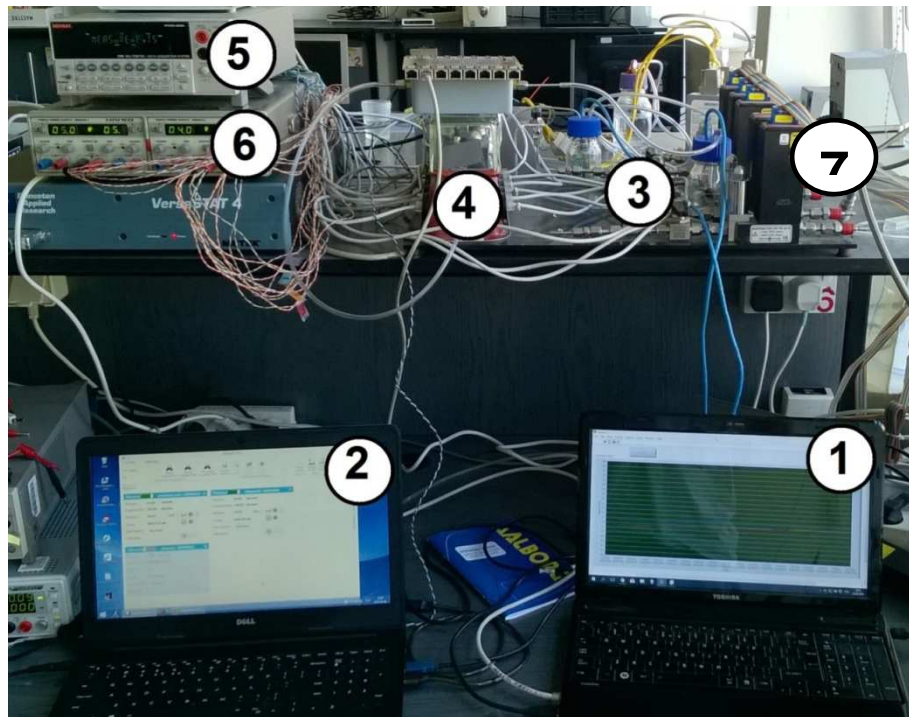
stabilizowana (47°C) poprzez wykorzystanie przewodu grzewczego owiniętego wokół jej obudowy, sterowanego poprzez kontroler Fuji PXR 4. Dzięki temu możliwa była zmiana temperatury wewnątrz komory lub utrzymywanie jej stałej wartości podczas pomiarów. Temperatura wewnątrz komory #1 była utrzymywana na relatywnie stałym poziomie (43±2)°C dzięki energii wydzielanej przez grzejniki czujników.

Tabela 12. Czujniki wchodzące w skład matrycy.

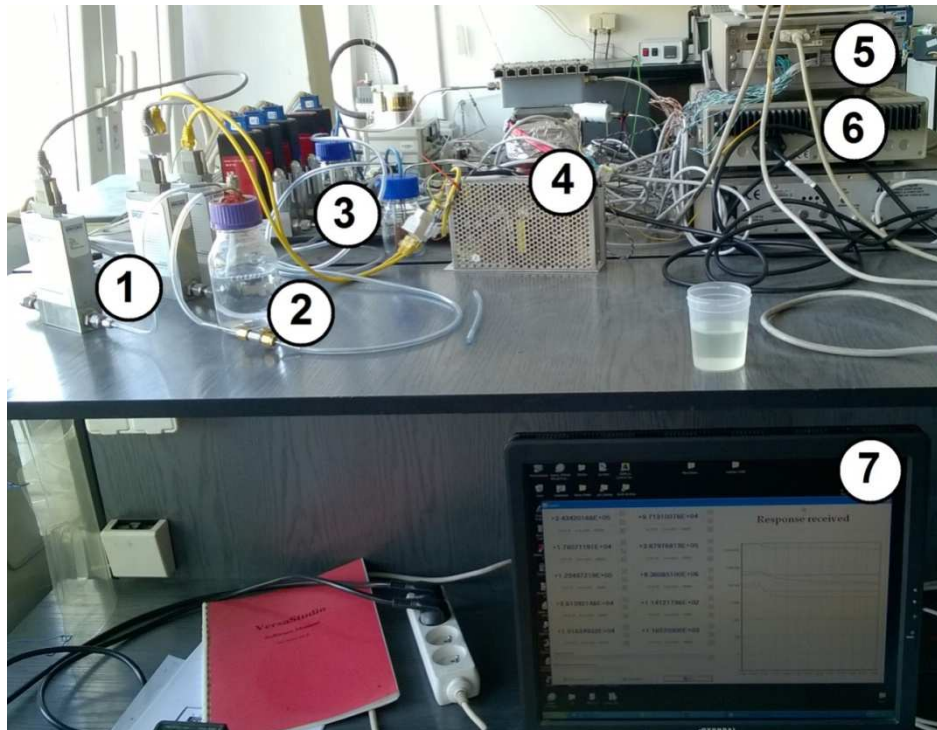
Indeks czujnika	Rodzaj czujnika	Przeznaczenie czujnika	Zakres stężeń*
S ₁	TGS 826 #1	NH ₃	>5 ppm
S ₂	TGS 826 #2		
S ₃	TGS 825 #1	H ₂ S	>3 ppm
S ₄	TGS 825 #2		
S ₅	TGS 2106 #1	NO ₂	0,1 ~ 10 ppm
S ₆	TGS 2106#2		
S ₇	TGS 880 #2	Lotne zanieczyszczenia powietrza	-
S ₈	TGS 2600 #1	Lotne zanieczyszczenia powietrza	1 ~ 30 ppm H ₂

* według kart katalogowych

Czujniki, w zależności od informacji zawartej w ich karcie katalogowej, były zasilane napięciem 5 V lub 6,2 V. W tym celu wykorzystano zasilacz HAMEG 8040. Odpowiedzi czujników były automatycznie mierzone z wykorzystaniem wielokanałowego multimetru Keithley 2700 i dedykowanego oprogramowania do archiwizacji danych. Pomiar rezystancji odbywał się w trybie czteroprzewodowym. Prędkość przepływu gazu w komorze pomiarowej mogła być regulowana dzięki wykorzystaniu przepływomierzy masowych. Wykorzystano przepływomierze masowe firmy AALBORG oraz Brooks GF wraz z dedykowanym oprogramowaniem. Do badań matrycy w obecności wilgotności względnej wykorzystano bąblownicę, przez którą przepuszczano suche powietrze w celu nasycenia go parą wodną. Kontrola poziomu wilgotności względnej odbywała się przy pomocy czujników wilgotności (np. SY-HS-220) umieszczonych przed wlotem do komory pomiarowej oraz na jej wyjściu. Zdjęcia stanowiska pomiarowego pokazano na rys. 39 oraz rys. 40.



Rys. 39. Stanowisko pomiarowe. 1 – PC mierzący wilgotność, 2 – PC sterujący przepływomierzami, 3 – moduły wilgotności SY-HS-220, 4 – matryce czujników TGS, 5 – multimetr wielokanałowy Keithley, 6 – programowalny zasilacz Hameg, 7 – przepływomierze masowe firmy AALBORG



Rys. 40. Stanowisko pomiarowe. 1 – przepływomierze masowe firmy Brooks GF, 2 – bąblownica, 3 – moduły wilgotności SY-HS-220, 4 – matryce czujników TGS, 5 – multimetr Keithley, 6 – programowalny zasilacz Hameg, 7 – PC zbierający odpowiedź multimetru

Przygotowane stanowisko pomiarowe służyło do przeprowadzenia eksperymentów związanych nie tylko z realizacją niniejszej rozprawy doktorskiej, lecz również dyplomów inżynierskich i magisterskich, których Autor rozprawy był konsultantem. Niezmiennymi częściami stanowiska pomiarowego była matryca czujników oraz układ zasilania oraz akwizycji danych. Modyfikacje dostosowujące stanowisko do konkretnych potrzeb polegały na np. wykorzystaniu różnego rodzaju czujników wilgotności lub wykorzystaniu przepływomierzy masowych różnych typów.

W dalszej części niniejszego rozdziału przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych związanych ze zjawiskiem dryftu sygnałów wyjściowych czujników rezystancyjnych oraz zastosowania metod eksploracji danych w celu przeciwdziałania temu niekorzystnemu zjawisku.

4.2. Zakres prac badawczych

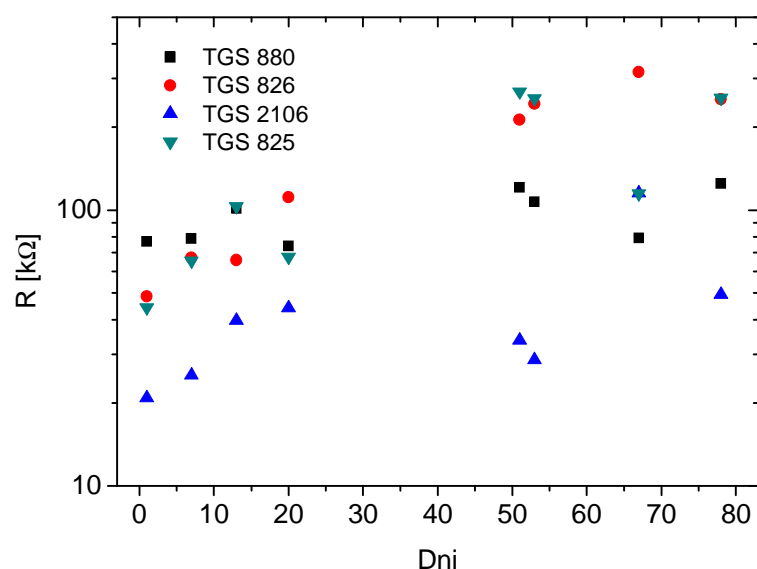
Zakres prac wykonanych w celu wykazania prawdziwości drugiej postawionej tezy rozprawy, zawiera następujące zadania:

- przygotowanie stanowiska zawierającego matrycę czujników rezystancyjnych TGS, umożliwiającego kontrolę nad temperaturą w komorze pomiarowej oraz poziomem wilgotności względnej, jak również prędkością przepływu gazu w komorze pomiarowej. Stanowisko umożliwia wykonywanie automatycznych pomiarów rezystancji odpowiedzi czujników gazu oraz odpowiedzi rezystancyjnej czujników temperatury,
- przeprowadzenie długoterminowych (80 dni) pomiarów odpowiedzi czujników gazu w obecności syntetycznego powietrza w celu zbadania zjawiska dryftu długoterminowego (wyniki opublikowano w [168]),
- przeprowadzenie pomiarów matrycy czujników w obecności syntetycznego powietrza przy zmiennych wartościach temperatury w komorze pomiarowej, w celu określenia niestabilności czujników oraz zastosowanie metody korekcji komponentów w celu eliminacji niestabilności odpowiedzi spowodowanej wpływem temperatury (wyniki opublikowano w [169]),
- przeprowadzenie pomiarów matrycy czujników w obecności syntetycznego powietrza oraz trzech lotnych zanieczyszczeń powietrza, tj. siarkowodoru, chloru oraz amoniaku, przy różnych wartościach wilgotności względnej w komorze pomiarowej, w celu określenia niestabilności czujników oraz zastosowanie metody

korekcji komponentów w celu eliminacji wpływu wilgotności względnej na odpowiedzi czujników (wyniki opublikowano w [168]),

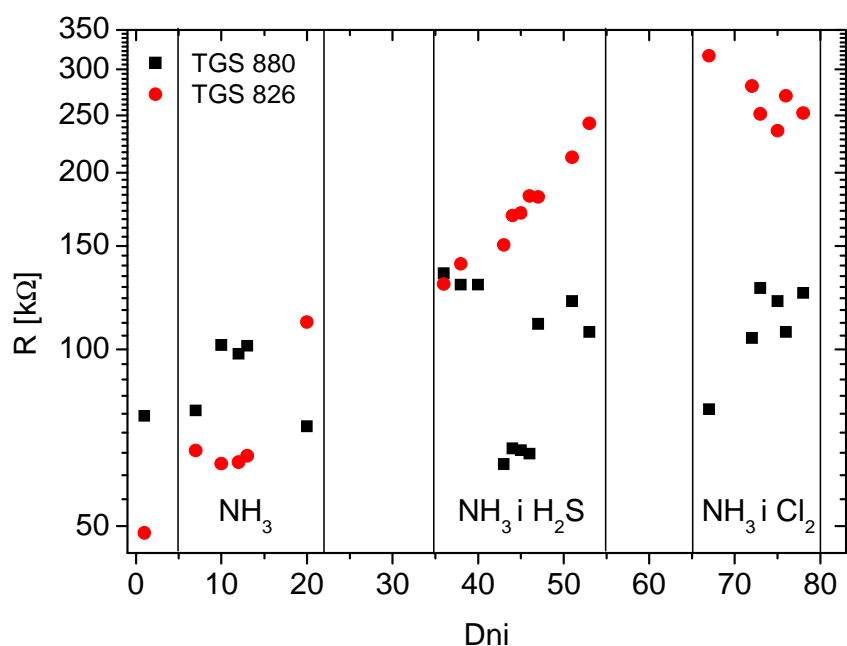
- przeprowadzenie długoterminowych pomiarów dynamicznych matrycy czujników (przez okres trzech miesięcy), wykorzystując metodę *stop-flow* dostarczania gazu do komory pomiarowej, przy zmiennych poziomach wilgotności względnej w obecności ditlenku azotu w różnych stężeniach (wyniki opublikowano w [32]),
- przygotowanie czterech zbiorów danych kalibracyjnych oraz walidacyjnych zawierających:
 - pojedyncze wartości rezystancji odpowiedzi czujników, zmierzone w obecności ditlenku azotu w różnych stężeniach, przy różnych poziomach wilgotności względnej,
 - purowe dane pochodzące z pomiarów dynamicznych czujników metodą *stop-flow*, zmierzone w obecności ditlenku azotu w różnych stężeniach, przy różnych poziomach wilgotności względnej,
 - cechy wyliczone z odpowiedzi dynamicznych czujników gazu,
 - znormalizowane cechy wyliczone z odpowiedzi dynamicznych czujników gazu,
- wykonanie kalibracji metodą regresji PLS w celu predykcji stężenia ditlenku azotu niezależnie od poziomu wilgotności względnej oraz walidacja z wykorzystaniem przygotowanych zbiorów walidacyjnych oraz porównanie uzyskanych błędów predykcji stężenia ditlenku azotu),
- przeprowadzenie pomiarów dynamicznych wykorzystując technikę temperaturowej modulacji pojedynczego czujnika TGS 826 w obecności amoniaku przy różnych poziomach wilgotności względnej. Przygotowanie danych kalibracyjnych oraz walidacyjnych. Wykonanie kalibracji metodą LS-SVM w celu predykcji stężenia amoniaku na podstawie cech wyznaczonych z dynamicznych odpowiedzi czujnika (wyniki opublikowano w [170]).

4.3. Dryft sygnału w czujnikach TGS



Rys. 41. Wartości rezystancji sensorów w obecności syntetycznego powietrza w ciągu kolejnych dni pomiarów.

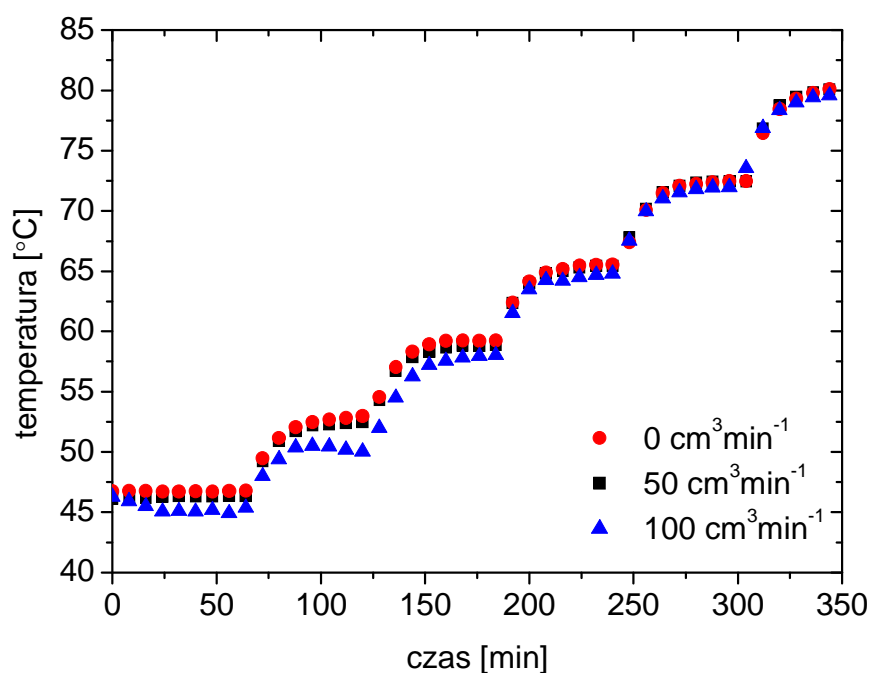
Część badań nad stabilnością odpowiedzi czujników rezystancyjnych polegała na pomiarze ich odpowiedzi w obecności suchego, syntetycznego powietrza, przy ustalonej prędkości przepływu gazu w komorze pomiarowej wynoszącej $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Pomiarzy przeprowadzono w ciągu 80 dni. Wyniki pomiarów czterech czujników przedstawiono na rys. 41. Wyniki przedstawiają wskazania czterech czujników TGS, umieszczonych w komorze pomiarowej nr 2. W czasie wykonywania tych pomiarów, komora nr 1 była rozszczelniona i nie mierzono odpowiedzi pozostałych czujników. Można zaobserwować, że zjawisko dryftu występuje w przypadku wszystkich badanych czujników TGS. W każdym wypadku zmiana poziomu sygnału wygląda inaczej. Najmniejsze zmiany obserwowane są w wypadku czujnika TGS 880, zaś najmniej stabilne okazały się czujniki TGS 825 oraz TGS 826. W czasie trwania pomiarów, których wyniki przedstawiono na rys. 41, wykonywano również badania w obecności trzech różnych lotnych zanieczyszczeń powietrza, tzn. chloru, w stężeniu 20 ppm, siarkowodoru, również w stężeniu 20 ppm oraz amoniaku w stężeniu 40 ppm. Dodatkowo, przeprowadzano badania związane z niestabilnością odpowiedzi czujników związaną z wpływem temperatury i wilgotności względnej. Wyniki tych badań przedstawione są w dalszej części pracy.



Rys. 42. Dryft odpowiedzi czujników TGS 826 i TGS 880 podczas pomiarów w suchym syntetycznym powietrzu.

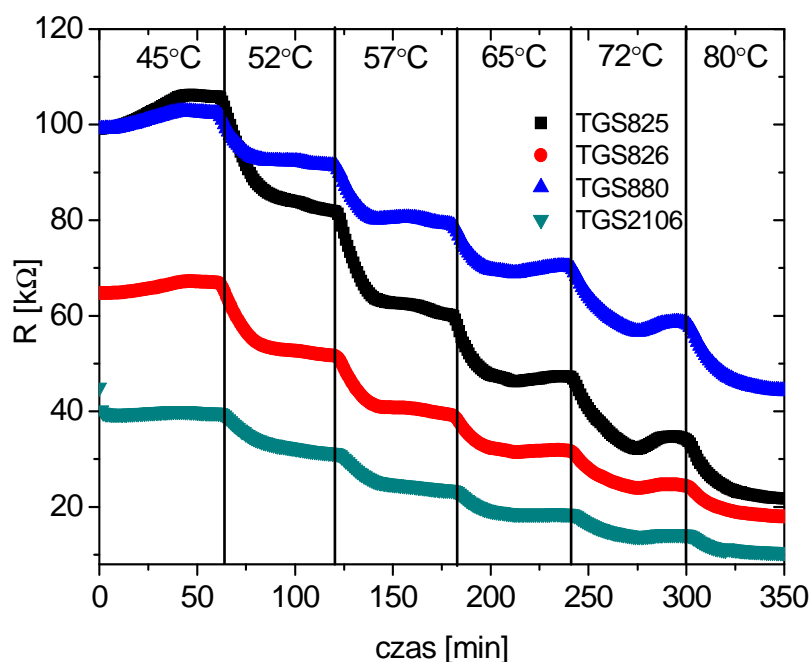
Na rys. 42 przedstawiono, w bardziej szczegółowy sposób, zmiany poziomów rezystancji dwóch czujników, TGS 880 oraz TGS 826. Wszystkie punkty na wykresie reprezentują odpowiedzi czujników w stanie ustalonym, zmierzone w suchym syntetycznym powietrzu w stałej temperaturze. Zaznaczono trzy przedziały czasowe, w których przeprowadzono pomiary matrycy w obecności trzech rodzajów lotnych zanieczyszczeń powietrza. Pomiary w obecności tych związków przeprowadzano zarówno w suchym powietrzu, jak i przy różnych poziomach wilgotności względnej. Największe zmiany poziomu rezystancji odpowiedzi czujników obserwuje się w przedziale czasu, w którym mierzono odpowiedzi czujników w obecności siarkowodoru oraz amoniaku. Zmiany te mogą być spowodowane zatruciem czujników. W przypadku czujnika TGS 880 ten proces wydaje się być do pewnego stopnia odwracalny, zaś w przypadku czujnika TGS 826 obserwuje się ciągły wzrost wartości rezystancji odpowiedzi. Tendencja ta została zahamowana podczas pomiarów w obecności amoniaku i chloru – co również może być spowodowane zatruciem czujnika.

Niestabilność związana z wpływem temperatury



Rys. 43. Zależność między temperaturą i przepływem powietrza w komorze pomiarowej.

Czujniki, których odpowiedzi uzyskane podczas długoterminowych pomiarów w obecności syntetycznego powietrza przedstawiono na rys. 41, zbadano również pod kątem niestabilności związanej z wpływem temperatury. Wykorzystując kontroler temperatury Fuji PXR 4 podłączony do przewodu grzewczego, którym owinięto komorę pomiarową numer 2, zmieniano wartość temperatury w komorze. Wartość temperatury w komorze kontrolowano przy pomocy czujnika Pt 1000. W celu sprawdzenia, czy wpływ temperatury w komorze pomiarowej jest zależny od prędkości przepływu gazu, zmierzono wskazania czujnika temperatury Pt 1000 podczas nagrzewania komory do zadanej temperatury przy trzech wartościach prędkości przepływu, tzn. $0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (brak przepływu), $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ oraz $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Uzyskaną zależność wartości temperatury od czasu przedstawiono na rys. 43. Wyniki świadczą o braku wpływu prędkości przepływu na poziom temperatury w komorze pomiarowej. Dalsze pomiary przeprowadzano wykorzystując prędkość przepływu gazu równą $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.



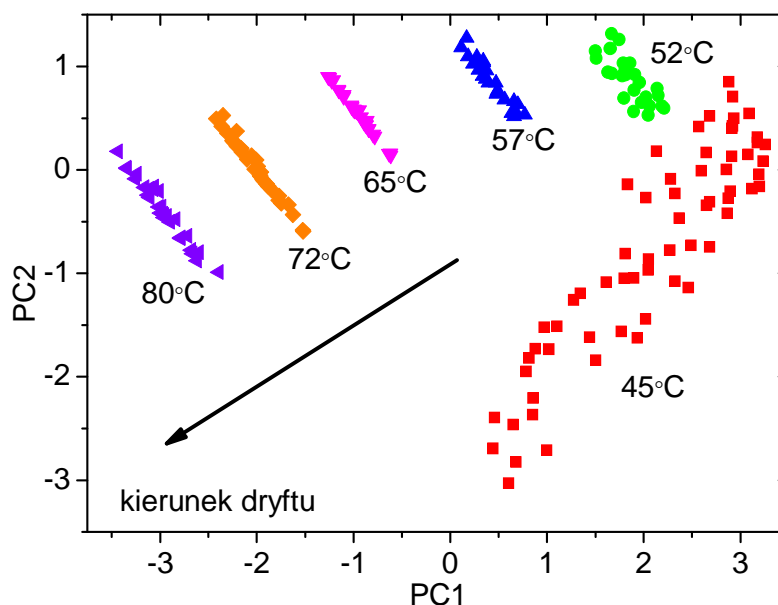
Rys. 44. Odpowiedzi czujników TGS w syntetycznym powietrzu w różnych temperaturach.

Pomiary przeprowadzono w obecności suchego syntetycznego powietrza, przy przepływie gazu w komorze wynoszącym $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ w sześciu różnych, ustalonych temperaturach: 45°C , 52°C , 57°C , 65°C , 72°C oraz 80°C . Wyniki przedstawiono na rys. 44. Widać, że w wypadku każdego badanego czujnika, wraz ze wzrostem temperatury w komorze pomiarowej, wartość rezystancji spada. W wypadku każdego czujnika trend spadku jest liniowy. Wzrost temperatury nawet o kilka stopni powoduje zauważalną zmianę wartości rezystancji. Z powodu wrażliwości czujników na zmiany temperatury, konieczne jest stosowanie albo izolacji lub utrzymanie stałych warunków pomiarowych albo zastosowanie odpowiednich metod przetwarzania danych.

Korekcja wpływu temperatury

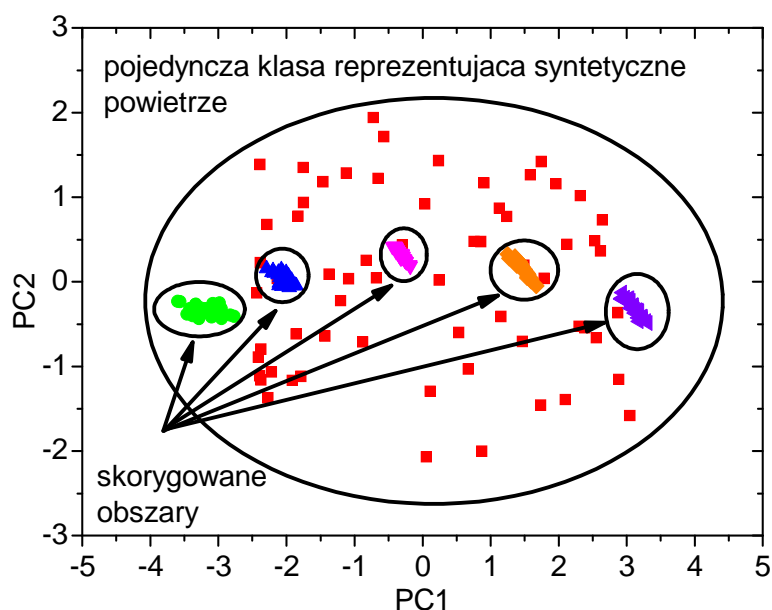
Zjawisko dryftu sygnału związanego z wpływem temperatury jest dobrze widoczne na zbiorczej odpowiedzi wszystkich czujników po wykonaniu analizy PCA na danych poddanych procesowi autoskalowania. Przedstawione na rys. 45 wyniki obrazują zjawisko i kierunek dryftu temperaturowego. Widać, że odpowiedzi czujników zmierzone w sześciu różnych temperaturach tworzą sześć obszarów. Odpowiedzi zmierzone w temperaturze 45°C są najbardziej rozrzucone na płaszczyźnie zdefiniowanej przez czynniki główne, w porównaniu do odpowiedzi uzyskanych w pozostałych temperaturach. Jest to spowodowane faktem wzięcia do analizy PCA odpowiedzi nie tylko w stanie ustalonym, ale

również zmierzonych w stanie przejściowym. Punkty reprezentujące odpowiedzi czujników zmierzone w pozostałych temperaturach, zawierają odpowiedzi w stanie ustalonym.



Rys. 45. Odpowiedzi czujników TGS w obecności syntetycznego powietrza na płaszczyźnie zdefiniowanej przez dwie pierwsze składowe główne.

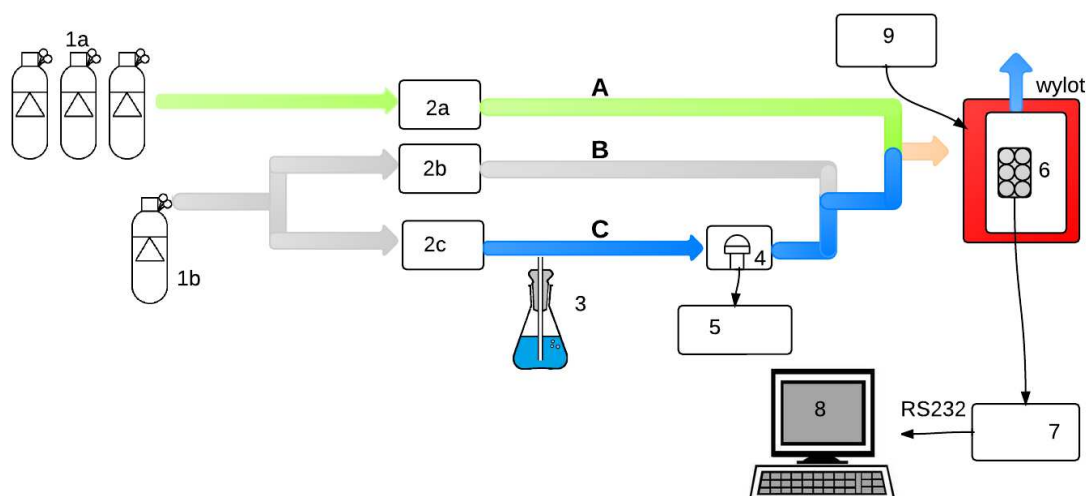
W celu demonstracji sposobu korekcji dryftu spowodowanego wpływem temperatury wykorzystano metodę korekcji komponentów, opisaną w drugim rozdziale rozprawy. Oryginalnie, metoda została zaproponowana do redukcji wpływu starzenia się czujników i do tej pory nie została zaimplementowana do zmniejszenia wpływu ani temperatury, ani wilgotności względnej. Efekt wykorzystania metody korekcji komponentów w przypadku korekcji dryftu sygnału spowodowanego zmianami temperatury w komorze pomiarowej przedstawiono na rys. 46. Przedstawia skorygowane wartości dwóch pierwszych składowych głównych, po usunięciu kierunku wskazującego dryft sygnału, zawartego w pierwszym wektorze ładunku PCA. W rezultacie udało się uzyskać pojedynczy obszar, w obrębie którego umieszczone są wszystkie punkty reprezentujące odpowiedzi czujników, niezależnie od temperatury, w której dokonywano pomiarów. Dodatkową korzyścią metody jest fakt, że nie potrzebna jest informacja o temperaturze, w której dokonywano pomiarów odpowiedzi czujników. Skorygowane obszary zawierające punkty zmierzone w poszczególnych temperaturach zaznaczono okręgami.



Rys. 46. Efekt wykorzystania metody korekcji komponentów – uzyskanie pojedynczej klasy reprezentującej syntetyczne powietrze.

Niestabilność związana z wpływem wilgotności względnej

Część badań nad niestabilnością odpowiedzi czujników TGS związanych z wpływem wilgotności względnej przedstawionych w rozprawie, dotyczyła sprawdzenia możliwości częściowej kompensacji dryftu przy zastosowaniu metody korekcji komponentów. Podobnie jak w przypadku kompensacji wpływu temperatury w komorze pomiarowej, do badań wykorzystano czujniki umieszczone w komorze pomiarowej #2. Pomiary wykonano wykorzystując stanowisko opisane na początku niniejszego rozdziału, z dodaną komorą zawierającą czujniki wilgotności, umieszczoną przed matrycą zawierającą czujniki TGS. Wykorzystano dwa typy czujników wilgotności, tzn. SYH-2S, którego odpowiedź na zmiany poziomu wilgotności względnej przyjmowała formę zmian rezystancji i wymagała zastosowania mostka RLC podczas pomiarów oraz SY-HS-220, którego odpowiedź przyjmowała formę zmian napięcia i do pomiarów jego wskazań zastosowano multimetr. Aby zapewnić możliwość zmian poziomu wilgotności względnej w komorze pomiarowej, zastosowano trzy przepływomierze masowe. Jeden służył do kontroli przepływu wybranego gazu toksycznego, drugi odpowiadał za kontrolę przepływu suchego syntetycznego powietrza, zaś trzeci za kontrolę przepływu syntetycznego powietrza, które poddawane było procesowi nasycania parą wodną podczas przejścia przez bąblownicę. Schemat stanowiska pomiarowego przedstawiono na rys. 47.



Rys. 47. Schemat stanowiska pomiarowego do badań nad wpływem wilgotności względnej na odpowiedź czujników TGS. 1a – butle z gazami toksycznymi, 1b – butla z syntetycznym powietrzem, 2a,b,c – przepływomierze masowe, 3 – bąblownica, 4 – komora z czujnikami wilgotności, 5 – Multimetr Metex/mostek RLC, 6 – matryca czujników gazu, 7 – multimetr Keithley 2700, 8 – komputer z oprogramowaniem do akwizycji danych, 9 – kontroler temperatury Fuji PXR 4.

Wykonano pomiary w obecności trzech rodzajów toksycznych lotnych zanieczyszczeń powietrza: amoniaku w stężeniu 40 ppm, siarkowodoru w stężeniu 20 ppm oraz chloru w stężeniu 20 ppm. Pomiary wykonywano przy stałej prędkości przepływu gazu wynoszącej $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Tak jak w wypadku badań nad wpływem temperatury, zbadano wpływ prędkości przepływu gazu w komorze pomiarowej na poziom wilgotności względnej. Stwierdzono, że zmiana prędkości przepływu nie wpływa na wskazywany poziom wilgotności. Pomiary wykonano przy sześciu różnych poziomach wilgotności względnej: 0%, 18,4%, 36,8%, 55,2%, 73,6% oraz 92%. Wilgotność względną określano według poniższego wzoru:

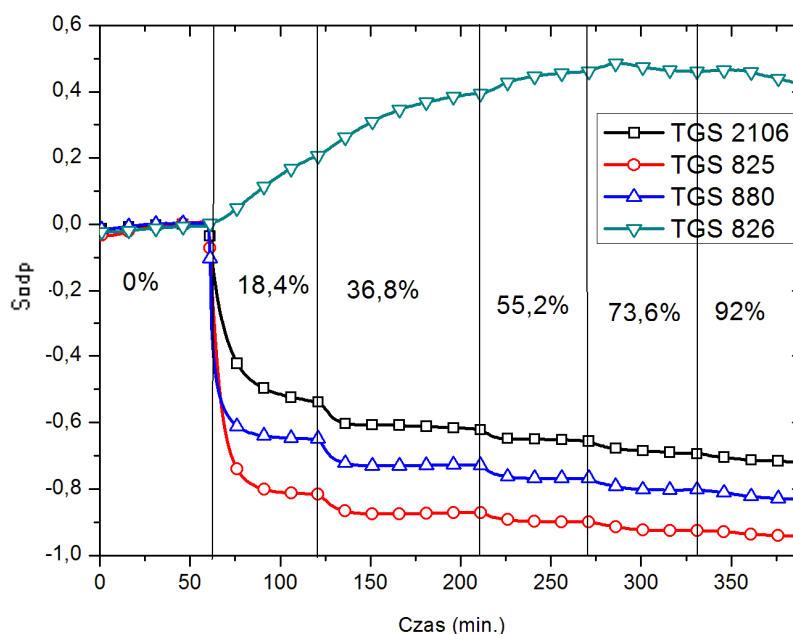
$$RH = \frac{RH_C \times V_C}{V_A + V_B + V_C}, \quad (4.1)$$

gdzie RH_C – wilgotność mierzona przez czujnik wilgotności, V_C – prędkość przepływu w kanale C, V_B – prędkość przepływu w kanale B, V_A – prędkość przepływu w kanale A.

Przed rozpoczęciem każdego pomiaru w obecności gazu toksycznego, przy każdym poziomie wilgotności względnej, przez noc przepłukiwano komorę pomiarową suchym syntetycznym powietrzem. Każdy pojedynczy pomiar, zarówno przy zadanym poziomie wilgotności względnej, jak i w obecności gazu trwał 75 minut. Był to czas wystarczający na ustabilizowanie się odpowiedzi czujników. Dane przed obróbką poddano procesowi normalizacji według poniższego wzoru:

$$S_{odp} = \frac{R - R_{SA(0\%)}}{R_{SA(\%)}} \quad , \quad (4.2)$$

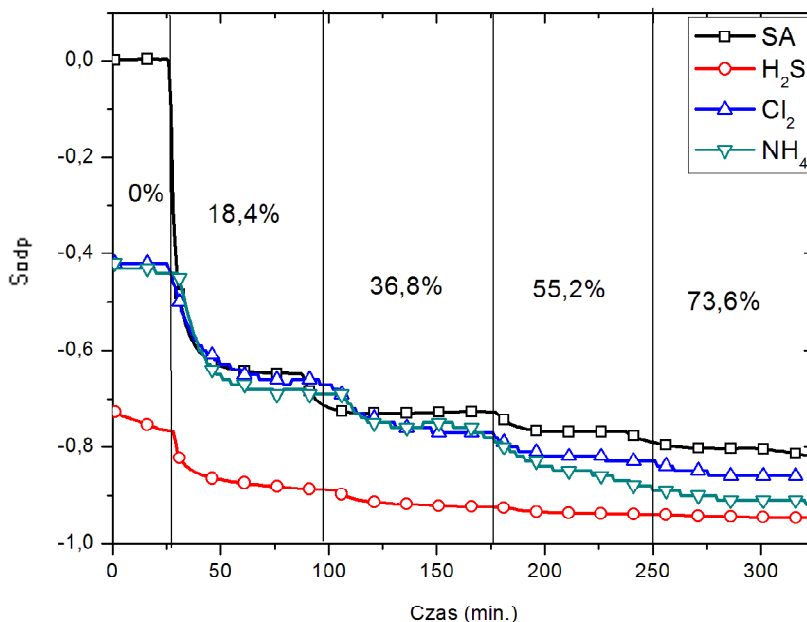
gdzie S_{odp} to znormalizowana odpowiedź czujnika, R – wartość rezystancji przed normalizacją, $R_{SA(0\%)}$ – wartość rezystancji czujnika w obecności suchego syntetycznego powietrza.



Rys. 48. Wpływ wilgotności względnej na odpowiedzi czujników TGS w obecności syntetycznego powietrza.

Przykładowe znormalizowane odpowiedzi czujników w obecności syntetycznego powietrza przy różnych poziomach wilgotności względnej przedstawiono na rys. 48. Przedstawiono na nim odpowiedzi czterech czujników TGS 2106, TGS 825, TGS 826 oraz TGS 880. Odpowiedzi piątego czujnika, tzn. TGS 2602 nie brano pod uwagę podczas dalszej analizy, ponieważ pomiary jego rezystancji wskazywały na uszkodzenie czujnika lub uszkodzony kontakt elektryczny (obserwowano duże wahania wskazań multimetru oraz brak reakcji zarówno na zmiany wilgotności względnej, jak i obecność gazu toksycznego). Na rys. 48 widać, że w wypadku trzech czujników, zależność odpowiedzi od wilgotności względnej wygląda podobnie, tzn. obserwuje się nieliniowy spadek wartości rezystancji wraz ze wzrostem poziomu wilgotności względnej. Największą zmianę poziomu sygnału wyjściowego można zaobserwować pomiędzy pomiarem w obecności suchego powietrza i przy najniższym ustalonym poziomie wilgotności względnej. Przy wyższych poziomach RH zmiana poziomu sygnału czujników była dużo mniejsza. Wyniki uzyskane dla czujnika

TGS 826 pokazały odmienny wpływ wilgotności względnej na jego odpowiedź. Wraz ze wzrostem poziomu RH, poziom jego sygnału wyjściowego wzrastał dla zakresu RH od 18,4% do 73,6%.

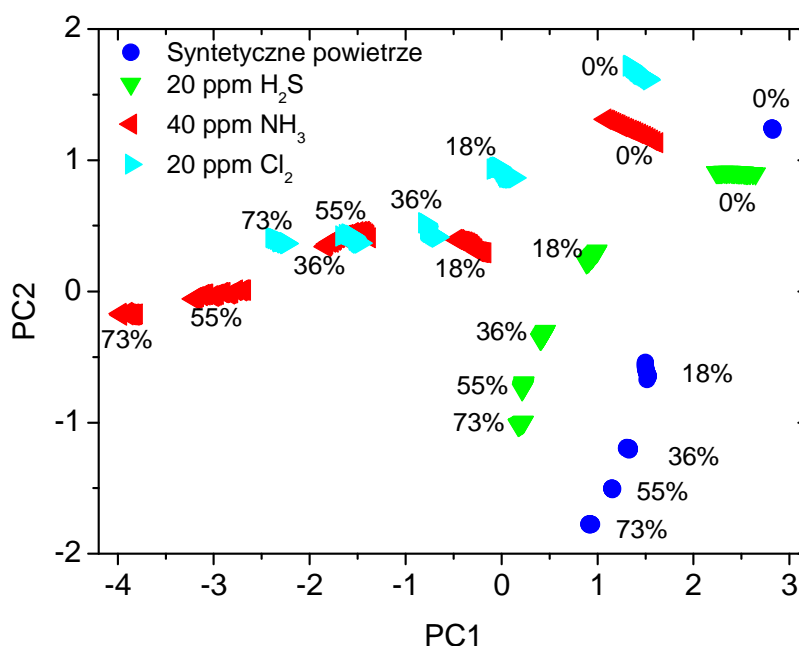


Rys. 49. Porównanie odpowiedzi czujnika TGS 880 zmierzonych w obecności syntetycznego powietrza i trzech lotnych zanieczyszczeń powietrza, przy różnych poziomach wilgotności względnej.

Na rys. 49 przedstawiono odpowiedzi wybranego czujnika TGS 880 zmierzone w obecności wszystkich badanych gazów, przy wszystkich ustalonych poziomach wilgotności względnej (z wyjątkiem 92% RH, gdyż przy tym poziomie wilgotności dokonano pomiarów tylko w obecności syntetycznego powietrza). Największą zmianę poziomu sygnału względem syntetycznego powietrza (SA) widać w wypadku pomiarów w obecności siarkowodoru w stężeniu 20 ppm. W wypadku odpowiedzi czujnika w obecności amoniaku i chloru zmierzonych przy 18,4% RH oraz 36,8% można zauważyć podobny poziom sygnału wyjściowego. Przy wyższych poziomach wilgotności różnice w poziomie sygnału wyjściowego stają się bardziej zauważalne.

Kolejnym krokiem było przeprowadzenie analizy PCA na danych z pomiarów czujnikowych w obecności syntetycznego powietrza i trzech lotnych zanieczyszczeń powietrza przy wszystkich poziomach wilgotności względnej. W tym celu, przygotowano zbiór danych zawierający odpowiedzi wszystkich czujników w stanie ustalonym (łącznie 560 punktów pomiarowych, po 140 dla każdego rodzaju gazu). Z uwagi na nieliniowość odpowiedzi czujników, przygotowano dwa scenariusze analizy. W pierwszym,

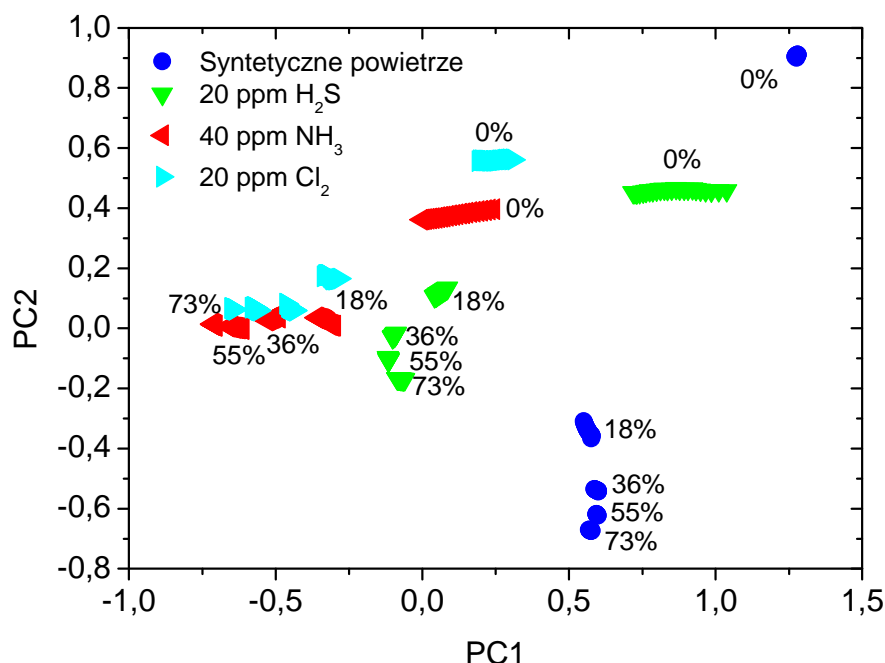
znormalizowane odpowiedzi czujników zlogarytmowano, aby zmniejszyć nieliniowość danych przed zastosowaniem analizy PCA. W drugim, analizę przeprowadzono tylko na znormalizowanych danych. Na rys. 50 przedstawiono wyniki analizy PCA dla zlogarytmowanych odpowiedzi czujników.



Rys. 50. Rzutowanie zlogarytmowanych odpowiedzi czujników TGS na obecność syntetycznego powietrza, amoniaku, chloru i siarkowodoru przy różnych poziomach wilgotności względnej na płaszczyznę zdefiniowaną przez dwa pierwsze czynniki główne.

Projekcja odpowiedzi czujników na płaszczyznę zdefiniowaną przez dwie pierwsze składowe główne uwidacznia dryft spowodowany zmianami poziomu wilgotności względnej, przy której dokonywano pomiarów. Odpowiedzi czujników zmierzone przy różnych poziomach wilgotności względnej umieszczone są w różnych miejscach na płaszczyźnie zdefiniowanej przez czynniki główne, podobnie jak w wypadku odpowiedzi czujników zmierzonych w różnych temperaturach w komorze pomiarowej (por. rys. 45). Nie jest możliwe utworzenie czterech klas reprezentujących poszczególne związki w celu przygotowania modelu kalibracyjnego służącemu klasyfikacji sygnałów, tak jak w wypadku klasyfikacji odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego opisywanych w poprzednim rozdziale pracy. Punkty reprezentujące ten sam rodzaj gazu powinny być zgrupowane i leżeć blisko siebie, żeby umożliwić poprawne przypisanie nowego pomiaru do danej klasy. W wypadku pomiarów przy różnym poziomie wilgotności względnej jest to niemożliwe. Zmiany

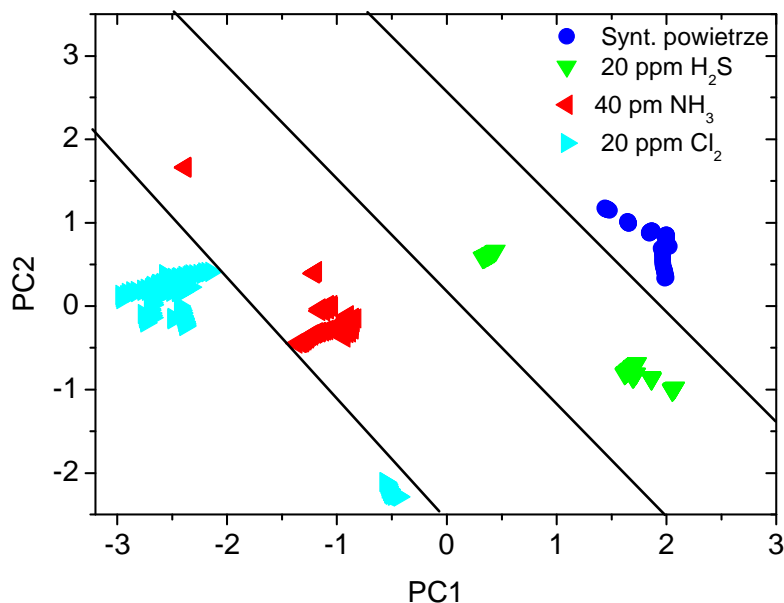
wilgotności powodują znaczny rozrzut punktów należących do tej samej klasy.



Rys. 51. Rzutowanie znormalizowanych odpowiedzi czujników na obecność syntetycznego powietrza, amoniaku, chloru i siarkowodoru przy różnych poziomach wilgotności względnej na płaszczyznę zdefiniowaną przez dwa pierwsze czynniki główne.

Zjawisko dryftu jest również dobrze widoczne po wykonaniu analizy PCA na danych poddanych tylko normalizacji, co pokazano na rys. 51. Podobnie jak w przypadku danych zlogarytmowanych, widać kierunek zmian położenia punktów reprezentujących odpowiedzi czujników zmierzone przy różnych poziomach RH. Kierunek zmian położenia odpowiedzi czujników jest taki sam zarówno w wypadku danych zlogarytmowanych jak i znormalizowanych, przy czym, w wypadku danych znormalizowanych punkty reprezentujące odpowiedzi czujników zmierzone przy zwiększających się wartościach wilgotności względnej znajdują się w mniejszej odległości od siebie. Dodatkowo, w obu wypadkach można zauważyć, że odpowiedzi czujników na obecność chloru i amoniaku znajdują się bardzo blisko siebie na uzyskanych płaszczyznach zdefiniowanych przez składowe główne. W wypadku danych znormalizowanych widać nakładanie się na siebie punktów reprezentujących te dwa związki dla odpowiedzi zmierzonych przy poziomach wilgotności innych niż 0%, zaś dla danych zlogarytmowanych nakładają się na siebie punkty reprezentujące 20 ppm amoniaku (dla poziomów wilgotności wynoszących 18,4% i 36,8%) oraz chlor (dla poziomów wilgotności względnej równych 36,8%, 55,2% oraz 73,6%).

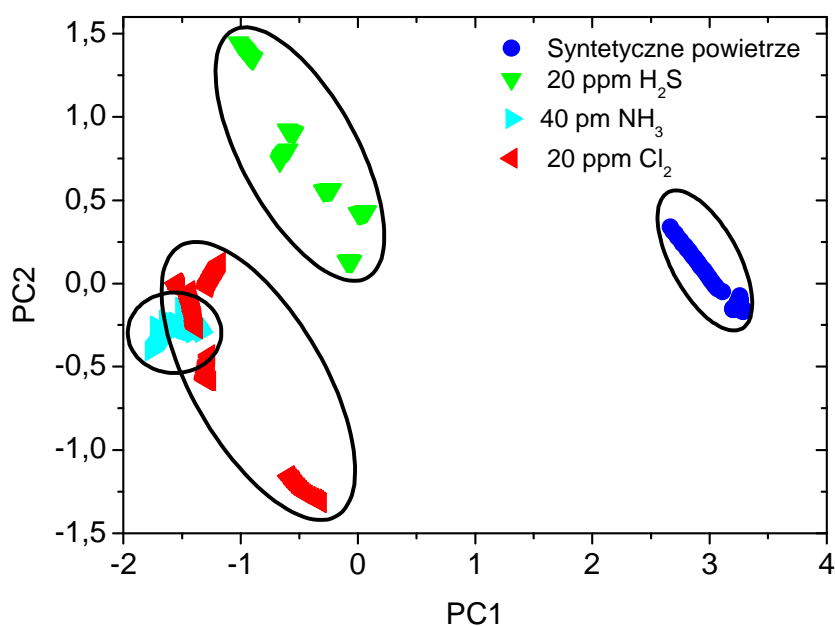
Korekcja wpływu wilgotności względnej



Rys. 52. Efekt wykorzystania metody korekcji komponentów w przypadku danych zlogarytmowanych w celu zmniejszenia wpływu wilgotności względnej.

W celu zmniejszenia wpływu wilgotności względnej na odpowiedź czujników TGS, zastosowano metodę korekcji komponentów, podobnie jak w przypadku zmniejszenia wpływu temperatury w komorze pomiarowej (patrz rys. 46). Rys. 52 przedstawia efekt wykorzystania metody korekcji komponentów w celu eliminacji wpływu wilgotności względnej. Przedstawione są na nim wszystkie punkty reprezentujące odpowiedzi czujników zmierzone przy wszystkich poziomach wilgotności względnej. Informację o kierunku dryftu uzyskano na podstawie 96 punktów kalibracyjnych spośród 560, zawartych w pierwszym wektorze ładunku PCA. Skorygowanie oryginalnej macierzy obserwacji umożliwiło zgrupowanie punktów reprezentujących daną klasę gazu. W wypadku syntetycznego powietrza udało się zgrupować wszystkie punkty, zaś w wypadku pozostałych gazów, widoczne są punkty odbiegające. W każdym wypadku reprezentują one odpowiedzi czujników przy zerowym poziomie wilgotności względnej. Nie ulega jednak wątpliwości, że zastosowana metoda przyczyniła się do częściowego zniwelowania wpływu wilgotności względnej i dzięki jej wykorzystaniu możliwe jest utworzenie modelu kalibracyjnego w znacznym stopniu niewrażliwego na wpływ wilgotności. Na rys. 52 poprowadzono przykładowe linie dyskryminacyjne, które umożliwiają rozdzielenie poszczególnych klas.

Warto zauważyć, że największy rozrzut punktów w obrębie klas, pomiędzy punktami reprezentującymi odpowiedzi czujników zmierzone w suchym gazie oraz przy wyższych poziomach wilgotności względnej, odbywa się w kierunku równoległym do zaproponowanych linii dyskryminacyjnych.



Rys. 53. Efekt wykorzystania metody korekcji komponentów w przypadku danych znormalizowanych w celu zmniejszenia wpływu wilgotności względnej.

Na rys. 53 zademonstrowano wyniki uzyskane dzięki zastosowaniu metody korekcji komponentów dla danych znormalizowanych. W tym przypadku również widać znaczną redukcję wpływu wilgotności względnej. W wypadku klas reprezentujących syntetyczne powietrze, amoniak, siarkowodór oraz chlor możliwe było zgrupowanie punktów reprezentujących dany rodzaj gazu i utworzenie pojedynczej klasy, która zawiera odpowiedzi na poszczególne gazy i staje się niewrażliwa na zmiany odpowiedzi sensorów spowodowane wpływem wilgotności. W tym wypadku jednak pozostał problem możliwości rozróżnienia chloru od amoniaku (por. rys. 51) – punkty reprezentujące odpowiedzi matrycy na te dwa gazy znajdują się w tym samym miejscu na płaszczyźnie. Pomimo tego, efekt wykorzystania metody korekcji komponentów również w wypadku jedynie znormalizowanych danych należy uznać za satysfakcjonujący.

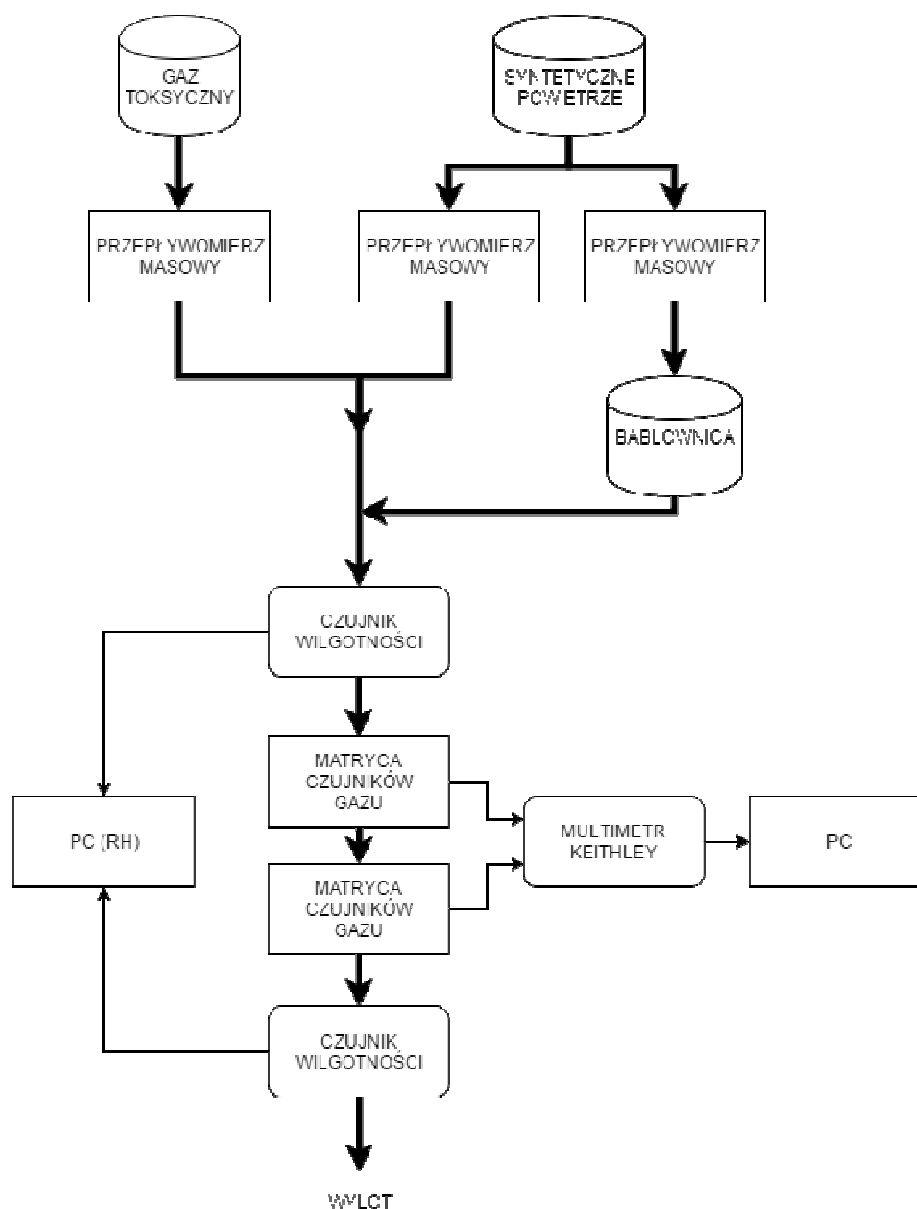
4.4. Dynamiczne pomiary matrycy czujników metodą *stop-flow*

Dotychczasowe wyniki zaprezentowane w pracy, dotyczące badań komercyjnych czujników TGS, opierały się na statycznych pomiarach rezystancji. Zademonstrowano przykłady dryftu sygnału związanego zarówno z procesami starzenia czujników jak i wpływem czynników środowiskowych na stabilność sygnałów wyjściowych czujników. Przedstawiono również metodę zmniejszenia wpływu niestabilności odpowiedzi czujników spowodowanych wpływem wilgotności względnej wykorzystującą ekstrakcję cech z odpowiedzi czujników (analiza PCA) oraz korekcję komponentów zawierających informację o kierunku dryftu. W rozdziale wprowadzającym rozprawy przedstawiono sugestie, że pomiary statyczne często są niewystarczające i nie dają możliwości zaprojektowania i implementacji skutecznego systemu analizy danych w ESRG. Z tego powodu często w pomiarowych systemach czujnikowych stosuje się dynamiczne pomiary czujników, wykorzystując np. modulację temperatury pracy czujników bądź prędkości przepływu gazu w komorze pomiarowej.

Stanowisko pomiarowe

Pomiary dynamiczne realizowane dzięki wykorzystaniu zmiany prędkości przepływu w komorze pomiarowej umożliwiają uzyskanie dodatkowych informacji o mierzonym typie gazu i jego stężeniu. W dalszej części rozprawy przedstawiono wyniki badań czujników TGS, których odpowiedzi uzyskano w wyniku zastosowania metody *stop-flow*, opisaną w rozdziale wprowadzającym pracy. Pomiary przeprowadzono z wykorzystaniem stanowiska opisanego na początku niniejszego rozdziału. Schemat stanowiska pomiarowego dostosowanego do przeprowadzania pomiarów dynamicznych przedstawiono na rys. 54. Wykorzystano czujniki umieszczone w obydwu komorach pomiarowych. Profile przepływu gazu zadawano korzystając z przepływomierzy masowych firmy Brooks GF wraz z dołączonym oprogramowaniem MEDSON. Przepływomierze były połączone z komputerem przez interfejs RS-485. Przed wlotem powietrza do matrycy, jak i na jej wyjściu umieszczono dwie komory z czujnikami wilgotności SY-HS-220 z wyjściem napięciowym. Poziom wilgotności wyznaczono korzystając ze wzoru 4.1. Wykorzystane czujniki wilgotności, według danych z karty katalogowej, charakteryzują się liniową zależnością napięcia od poziomu wilgotności względnej w zakresie 30% do 90% RH. Niemniej, zbadano charakterystykę czujników i na potrzeby analiz wykorzystano ich wskazania zmierzone również przy niższych poziomach

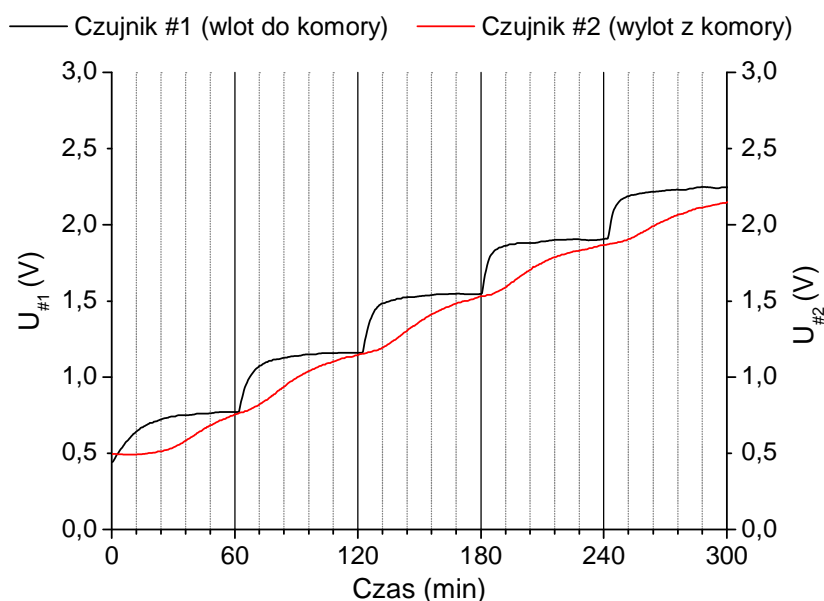
RH. Sprawdzono również jaki jest czas nasycania parą wodną komór pomiarowych. W tym celu mierzono wskazania czujników na wejściu oraz wyjściu matrycy. Po zadaniu pożądanej wartości wilgotności oczekiwano 60 min na ustabilizowanie się odpowiedzi czujnika wilgotności. Sygnał czujnika umieszczonego na wyjściu matrycy zmieniał się znacznie wolniej niż sygnał czujnika umieszczonego na wejściu, jednakże czas wynoszący 60 minut uznano za wystarczający do nasycenia się obydwu komór pomiarowych. Na rys. 55 przedstawiono przykładowe wskazania czujników wilgotności.



Rys. 54. Schemat blokowy stanowiska do pomiarów dynamicznych matrycy czujników TGS.

Wskazania czujników wilgotności przedstawione na rys. 55 pokazały, że przed rozpoczęciem pomiarów w obecności wilgotności względnej, należało odczekać godzinę na

nasylenie parą wodną komór pomiarowych. Jednakże z powodu dużej latencji wskazań czujnika #2, umieszczonego za komorą, na potrzeby dalszych analiz brano pod uwagę jedynie wskazania czujnika #1. Pomiary odpowiedzi czujników wilgotności przeprowadzono z wykorzystaniem karty pomiarowej NI USB-6008 oraz oprogramowania napisanego w środowisku LabVIEW.

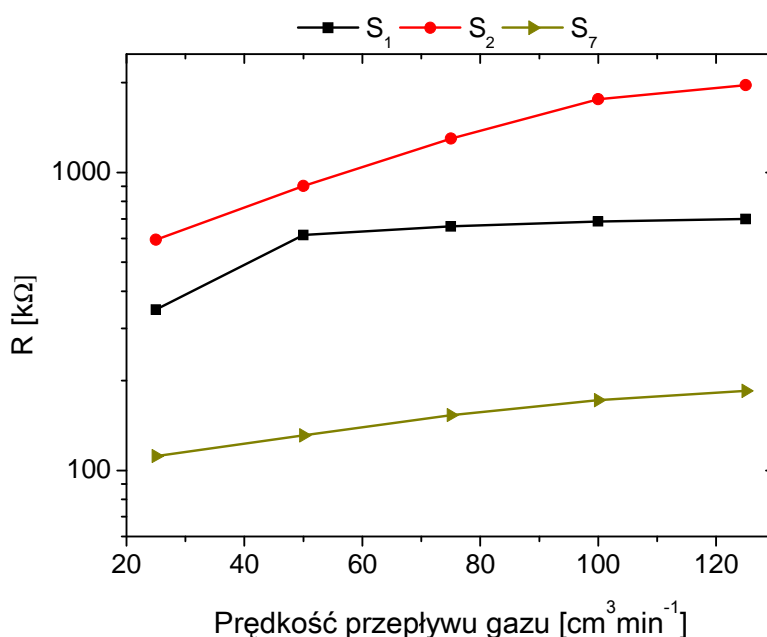


Rys. 55. Porównanie wskazań czujników SY-HS-220 umieszczonych przed oraz za matrycą czujników.

Procedura pomiarowa umożliwiająca uzyskanie pojedynczej krzywej odpowiedzi czujnika TGS trwała 60 minut. Przez pierwsze siedem minut trwał pomiar w obecności badanego gazu w stałym, ustalonym przepływie. Następnie, na okres kolejnych siedmiu minut zatrzymywano przepływ gazu i pomiar odbywał się w warunkach zbliżonych do statycznych, zaś ostatnim etapem, trwającym 46 minut był etap czyszczenia komory pomiarowej przy wykorzystaniu syntetycznego powietrza. W literaturze dotyczącej wykorzystywanej metody, np. [67] wszystkie trzy etapy trwały po siedem minut, jednakże w przypadku opisywanych w artykule badań, wykorzystano znacząco większą prędkość przepływu gazu, wynoszącą $2000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. W wypadku badań prowadzonych w ramach realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej, przepływ gazu w komorze pomiarowej podczas etapu zadawania gazu oraz czyszczenia był równy $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, a więc dwadzieścia razy mniej niż w literaturze, stąd wydłużenie cyklu płukania komory przed rozpoczęciem kolejnego pomiaru.

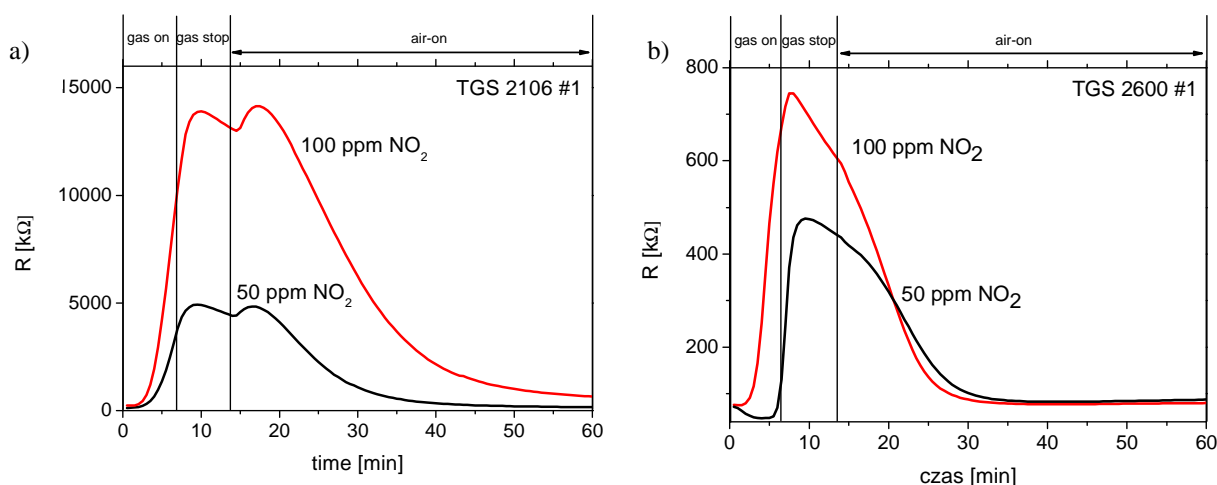
Wpływ prędkości przepływu gazu na odpowiedzi czujników

Czujniki gazu, zwłaszcza w wypadku badanych rezystancyjnych czujników TGS firmy Figaro, są bardzo wrażliwe na zmiany przepływu gazu w komorze pomiarowej. W ramach przygotowań stanowiska do przeprowadzania pomiarów dynamicznych, zbadano wpływ zmian prędkości przepływu gazu w komorze pomiarowej na wartości rezystancji odpowiedzi czujników. Przykładowe wyniki uzyskane dla trzech czujników, tzn. S_1 – TGS 826 #1, S_2 – TGS 825 #1) i S_7 – TGS 880 #2 (oznaczenia według danych z tabeli 12) pokazano na rys. 56. Widać na nim zmiany poziomu sygnału wyjściowego czujników w obecności suchego syntetycznego powietrza zmierzone przy stałych, ustalonych prędkościach przepływu gazu w komorze pomiarowej wynoszących $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ oraz $125 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Wartości rezystancji czujników silnie zależą od wartości prędkości przepływu gazu. Każdy z czujników charakteryzuje się odmienną zależnością od zmian prędkości. Niestabilność odpowiedzi związana z prędkością przepływu może być przyczyną błędów podczas rozpoznawania mierzonych gazów w ESRG, w wypadku jeśli niedostatecznie dokładnie zaprojektowano system dostarczania gazu, nie gwarantując stałości przepływu. Z drugiej strony, omawiana właściwość czujników TGS sugeruje, że zastosowanie pomiarów dynamicznych może być użyteczne, gdyż może umożliwić uzyskanie dodatkowej informacji z odpowiedzi czujników.

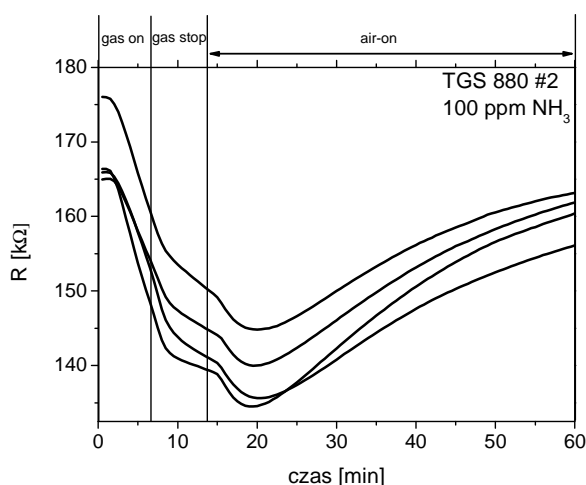


Rys. 56. Zależność rezystancji czujników TGS od prędkości przepływu gazu.

Przykładowe wyniki pomiarów dynamicznych



Rys. 57. Odpowiedzi czujników TGS 2106 (a) oraz TGS 2600 (b) uzyskane metodą stop-flow w obecności 50 ppm oraz 100 ppm ditlenku azotu.

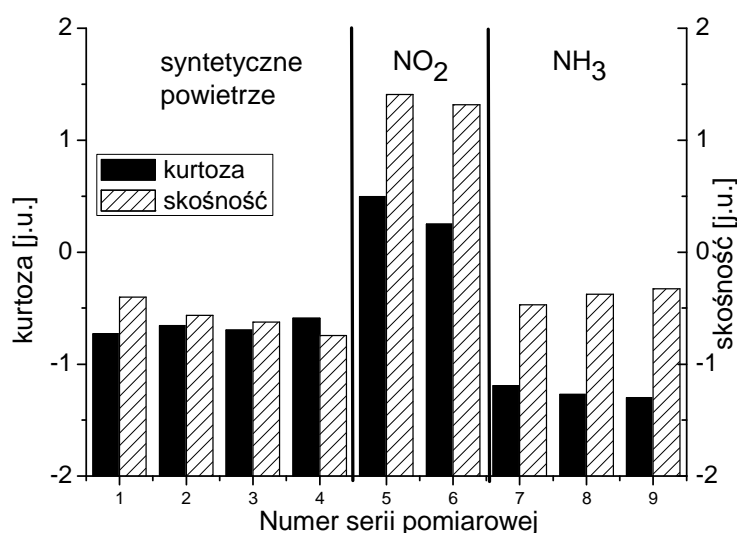


Rys. 58. Dryft odpowiedzi czujnika TGS 880 uzyskanych metodą stop-flow w obecności 100 ppm amoniaku.

Przykładowe wyniki pomiarów metodą *stop-flow* pokazano na rys. 57. Każda krzywa składała się ze 120 wartości rezystancji, gdyż pomiar odbywał się co 30 sekund. Część a) rysunku przedstawia dwie krzywe stanowiące odpowiedź czujnika TGS 2106 #1 na obecność ditlenku azotu w stężeniach 50 ppm oraz 100 ppm. Część b) rysunku przedstawia dwie krzywe stanowiące odpowiedź czujnika TGS 2600 #1, zmierzone w tych samych warunkach. Obydwa sensory w inny sposób zareagowały na obecność ditlenku azotu, ich krzywe odpowiedzi mają odmienny kształt. Podobnie sytuacja wygląda w wypadku pozostałych czujników w matrycy. W kształcie krzywej zawarta jest informacja o rodzaju oraz stężeniu mierzonego gazu, dlatego fakt, że odpowiedzi różnych czujników przyjmują odmiennie

kształty, może być przydatny podczas dalszej analizy przy wykorzystaniu metod eksploracji danych.

W ramach pomiarów wstępnych, zbadano również odpowiedzi matrycy w obecności amoniaku w stężeniu 100 ppm. Przykładowe odpowiedzi czujnika TGS 880 #2 pokazano na rys. 58. Na rysunku przedstawiono cztery krzywe uzyskane przy zastosowaniu metody stop – flow, zmierzone podczas jednej serii pomiarowej. Uwidacznia to zjawisko dryftu. Czujnik nie osiąga swej pierwotnej linii bazowej, pomimo długiego etapu płukania komory pomiarowej. Ten rodzaj niestabilności może być jednakże wyeliminowany poprzez zastosowanie normalizacji, która zachowuje kształt odpowiedzi czujnika.



Rys. 59. Przykładowe wartości kurtozy i skośności wyliczone z odpowiedzi czujnika TGS 2106 #1 uzyskanych metodą *stop-flow*.

Z odpowiedzi czujników TGS uzyskanych przy wykorzystaniu metody *stop-flow*, w celu redukcji wymiaru danych, dokonano ekstrakcji cech, które opisano w rozdziale drugim rozprawy. Wyznaczano wartości amplitudy, pola pod krzywą, skośności, kurtozy oraz szerokości połówkowej. Jednym z etapów badań związanymi z analizą sygnałów wyjściowych czujników rezystancyjnych przedstawionych w niniejszej pracy jest ewaluacja użyteczności wyznaczonych cech w procesie predykcji stężenia ditlenku azotu, przedstawiona w dalszej części niniejszego rozdziału. Cechy, wyznaczone przy pomocy oprogramowania napisanego w środowisku Matlab, mogą również wykorzystane do rozróżniania typu

zmierzonego gazu. Przykład cech dobrze dyskryminujących ditlenek azotu od amoniaku (oba w stężeniu 100 ppm) oraz syntetycznego powietrza przedstawiono na rys. 59. Przedstawiono na nim wartości dwóch cech, tzn. skośności oraz kurtozy wyznaczonych z odpowiedzi czujnika TGS 2106 #1. Przedstawiono wartości obydwu cech wyznaczonych z czterech krzywych zmierzonych w obecności syntetycznego powietrza, dwóch w obecności ditlenku azotu oraz trzech w obecności amoniaku. Widać, że dla każdego rodzaju gazu wyznaczone cechy przyjmują inne wartości i mogą być wykorzystane w procesie klasyfikacji.

4.5. Pomiary stabilnościowe czujników TGS

Analiza, której wyniki przedstawiono w niniejszym podrozdziale miała na celu wykazanie, że możliwe jest zmniejszenie wpływu wilgotności względnej, poprzez zastosowanie pomiarów dynamicznych oraz cech z nich wyznaczanych wraz z wykorzystaniem metody wielowymiarowej kalibracji – w tym przypadku regresji cząstkowych najmniejszych kwadratów. Zbadano poprawność predykcji stężenia ditlenku azotu. W tym celu zaplanowano eksperyment, podczas którego zgromadzono dane w celu przygotowania zbioru kalibracyjnego oraz walidacyjnego. Pomiary trwały przez okres trzech miesięcy. Podczas niniejszego eksperymentu wykorzystano odpowiedzi wszystkich czujników w matrycy, umieszczonych w dwóch komorach pomiarowych. W momencie rozpoczęcia pomiarów, czujniki umieszczone w komorze #2, były użytkowane już przez okres ponad dwóch lat, jednakże ich odpowiedzi również brano pod uwagę.

W wypadku analizy wielowymiarowej przy wykorzystaniu metod klasyfikacji lub regresji, najczęściej stosowanym podejściem jest podział całego zbioru wszystkich obserwacji w celu utworzenia zbiorów uczącego oraz walidacyjnego. We wcześniej prezentowanych w niniejszej pracy analizach, np. dotyczących detekcji różnego rodzaju lotnych związków na podstawie odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego, właśnie ten sposób kompozycji zbiorów był wykorzystany. W wypadku badań długoterminowych czujników TGS wykorzystano odmienne podejście. Zbiory – kalibracyjny oraz walidacyjny złożone były z obserwacji uzyskanych podczas pomiarów przeprowadzonych w znacznym odstępie czasu. Dane do zbioru kalibracyjnego były pozyskiwane podczas pierwszych kolejnych tygodni pomiarów. Dane do zbioru walidacyjnego były gromadzone podczas pomiarów wykonanych w ciągu trzeciego miesiąca trwania eksperymentu. Ten sposób gromadzenia danych, zwłaszcza walidacyjnych, w bardziej zbliżony sposób demonstruje działanie ESRG pracującego w warunkach rzeczywistych. W sumie uzyskano 79 dynamicznych odpowiedzi

wszystkich ośmiu czujników w macyry, co daje łącznie 632 dynamiczne odpowiedzi czujników zmierzone metodą *stop-flow*. Do utworzenia zbioru kalibracyjnego wykorzystano 51 obserwacji zmierzonych podczas pierwszych dwóch miesięcy trwania eksperymentu. Pozostałe 28 obserwacji z ostatniego miesiąca trwania pomiarów wykorzystano do utworzenia zbioru walidacyjnego. Z racji tego, że uzyskany zbiór wielowymiarowy zawiera niewystarczającą ilość obserwacji do przeprowadzenia kalibracji metodami uczenia maszynowego takimi jak np. sztuczne sieci neuronowe bądź regresja SVM, wykorzystano statystyczną regresję PLS, której właściwości umożliwiają uzyskanie wiarygodnych wyników już przy niewielkiej ilości obserwacji, nawet w wypadku, gdy liczba zmiennych objaśniających przewyższa liczbę obserwacji.

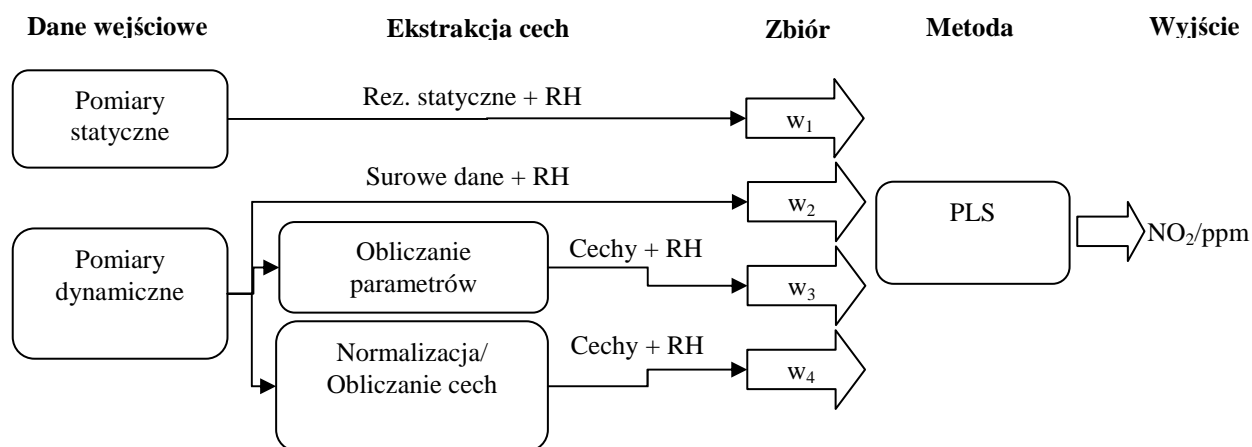
Zdefiniowano dwa główne aspekty analizy dynamicznych pomiarów czujników TGS:

- Znalezienie optymalnego modelu kalibracyjnego umożliwiającego predykcję stężenia ditlenku azotu. Aby to zadanie zrealizować, z uzyskanych obserwacji przygotowano cztery zbiory kalibracyjne oraz walidacyjne, w każdym stosując inny skład wektora cech w pojedynczej obserwacji.
- Utworzenie modelu, który umożliwia predykcję stężenia ditlenku azotu niezależnie od poziomu wilgotności względnej.

Scenariusz analizy i zbiory danych

Schemat analizy danych pochodzących z dynamicznych pomiarów czujników TGS przedstawiono na rys. 60. Przygotowano cztery zestawy wektorów cech (oznaczonych jako $w_1 \div w_4$), które złożono w wielowymiarowe zbiory kalibracyjne i walidacyjne. Każdy zbiór zawierał odpowiedzi czujników na obecność ditlenku azotu w stężeniach 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm oraz 100 ppm przy poziomach wilgotności względnej wynoszących 0%, 10%, 20%, 30%, 40% oraz 50%. Wektor w_1 składa się z ośmiu pojedynczych wartości rezystancji oraz informacji z czujnika SY-HS-220 o mierzonym poziomie wilgotności względnej. Wykorzystano wartości rezystancji czujników TGS zmierzone pod koniec ekspozycji na ditlenek azotu przy różnych poziomach wilgotności względnej. Zbiór złożony ze statycznych rezystancji czujników w postaci wektorów w_1 potraktowano jako referencyjny. Wektor w_2 składa się ze wszystkich punktów krzywej uzyskanej w wyniku dynamicznych pomiarów każdego czujnika (120 punktów pomiarowych) oraz z informacji o zmierzonym poziomie RH. Wektor w_3 złożony jest z pięciu wyznaczonych cech z odpowiedzi dynamicznej, tzn. amplitudy, powierzchni pod krzywą, skośności, kurtozy i szerokości połówkowej wraz

z informacją o RH. Ostatni z wektorów, w_2 składa się również z cech wyznaczonych z odpowiedzi dynamicznej oraz informacji o RH, jednakże w tym przypadku cechy wyznaczano ze znormalizowanych zgodnie ze wzorem 2.6. Podsumowując, wymiary przygotowanych zbiorów kalibracyjnych wyniosły 51 (liczba obserwacji) $\times 8$ w przypadku wektorów w_1 , 51×841 w przypadku wektorów w_2 , 51×41 w przypadku wektorów w_3 oraz w_4 .



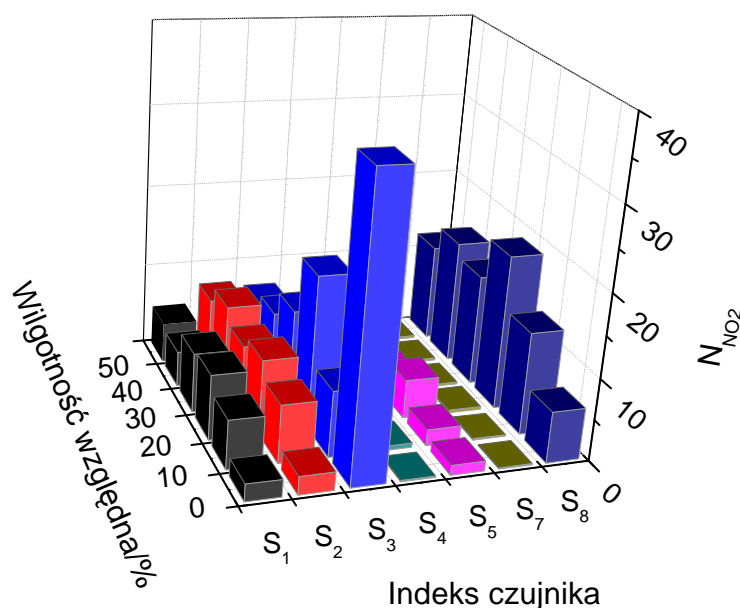
Rys. 60. Schemat analizy danych w celu predykcji stężenia amoniaku.

Selekcja cech i weryfikacja modelu

W celu określenia wpływu odpowiedzi poszczególnych czujników oraz wyznaczonych cech na poprawność predykcji stężenia ditlenku azotu, wykonano szereg kalibracji przy użyciu metody PLS z wykorzystaniem całych oraz zredukowanych wektorów $w_1 \div w_4$. Długość wektora obserwacji była redukowana poprzez usunięcie z niego odpowiedzi poszczególnych czujników, a następnie ich kombinacji, tzn. odpowiedzi pojedynczych czujników i ich kombinacje były usuwane iteracyjnie ze zbioru. Po każdym kroku redukcji wymiaru wektora cech była przeprowadzana analiza regresji i wyznaczano średniokwadratowy błąd predykcji. Za każdym razem optymalizowano model PLS pod względem liczby zmiennych ukrytych wykorzystanych w celu kalibracji. Jeśli po usunięciu odpowiedzi danego czujnika lub ich kombinacji następował spadek wartości RMSE lub nie odnotowano zmiany wartości błędu, odpowiedzi danego czujnika były permanentnie usuwane z wektora. W innym wypadku pozostawiano w wektorze usunięte wcześniej dane. W efekcie, tylko kombinacje czujników, przy pomocy których uzyskano najmniejszą wartość błędu średniokwadratowego były zachowane. W przypadku wektorów w_3 oraz w_4 następowała dalsza redukcja wymiaru wektorów cech. Mianowicie, usuwano poszczególne cechy

z wektorów i następnie wykonywano kalibrację przy pomocy metody PLS. Proces redukcji cech odbywał się w analogiczny sposób jak proces redukcji odpowiedzi czujników.

Odpowiedzi czujników na obecność NO₂ i wilgotności względnej



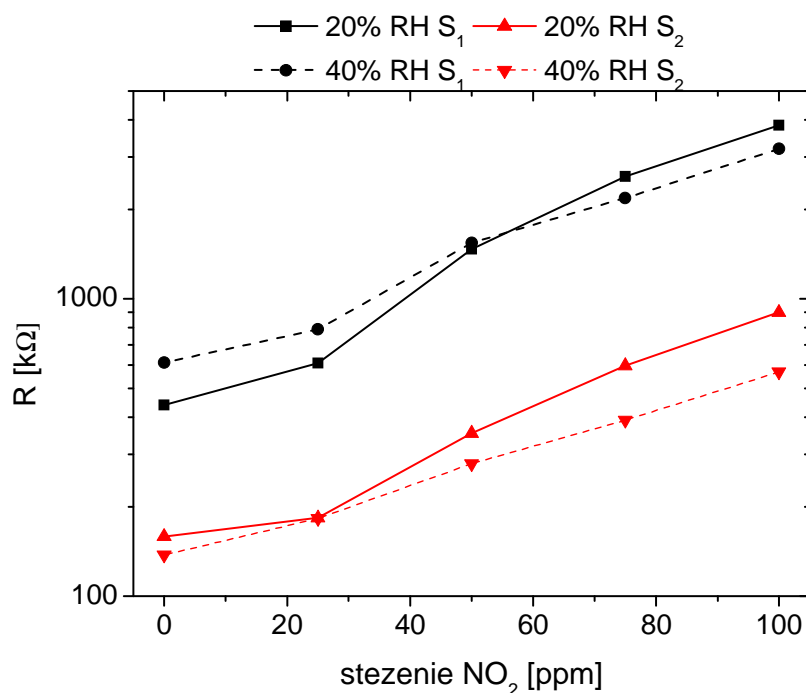
Rys. 61. Znormalizowane odpowiedzi czujników TGS na obecność ditlenku azotu przy różnych poziomach wilgotności względnej.

Przeprowadzono analizę statycznych sygnałów wyjściowych badanych czujników (tych danych, na podstawie których skomponowano zbiór składający się z wektorów w_I). Na rys. 61 przedstawiono znormalizowane wartości odpowiedzi siedmiu czujników TGS na obecność ditlenku azotu, przy wszystkich mierzonych poziomach wilgotności względnej. Odpowiedzi czujnika oznaczonego indeksem S_6 (TGS 2106#2) nie były brane pod uwagę w dalszej analizie, gdyż podczas pomiarów zauważono, że czujnik był uszkodzony. Odpowiedzi znormalizowano poniższego według wzoru:

$$N_{NO_2} = \frac{R_{NO_2=100\text{ppm}} - R_{SP}}{R_{SP}}, \quad (4.3)$$

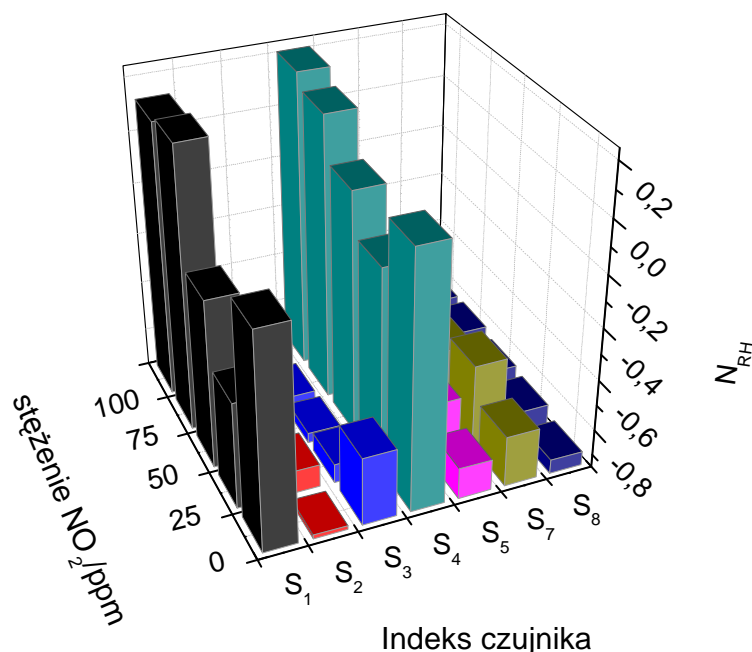
gdzie $R_{NO_2=100\text{ppm}}$ oznacza wartość rezystancji odpowiedzi czujnika na obecność 100 ppm ditlenku azotu, zaś R_{SP} to rezystancja czujnika w syntetycznym powietrzu (linia bazowa czujnika). N_{NO_2} może być interpretowany jako miara czułości czujnika TGS na obecność ditlenku azotu. Można zauważyć, że wartość tego wskaźnika różni się nie tylko w wypadku

różnych sensorów lecz również zmienia się w zależności od poziomu wilgotności przy którym następował pomiar. Niektóre czujniki, np. S_4 i S_7 charakteryzują się mniejszą zmiennością odpowiedzi (oba umieszczone są w komorze pomiarowej #2 – patrz tabela 12). Z kolei np. zmienność odpowiedzi czujników S_3 lub S_8 jest znacznie większa.



Rys. 62. Statyczne odpowiedzi czujników S_1 oraz S_2 w różnych stężeniach ditlenku azotu przy poziomie wilgotności względnej wynoszącym 20% oraz 40%.

Na rys. 62 umieszczono dwie przykładowe charakterystyki czujników TGS na podstawie których wyznaczano parametr N_{NO_2} . Przedstawiono odpowiedzi rezystancyjne czujników S_1 oraz S_2 (czujniki typu TGS 826 umieszczone w komorze #1 i #2) zmierzone w całym zakresie stężeń ditlenku azotu, przy poziomach RH wynoszących 20 % oraz 40%. Oba czujniki mają podobną czułość, jednakże inne poziomy sygnału wyjściowego. Warto odnotowania jest również inny wpływ wilgotności względnej na ich odpowiedź. W wypadku czujnika S_1 w stężeniach ditlenku azotu wynoszących 0 ppm oraz 25 ppm poziom rezystancji przy 20% RH jest niższy niż w przypadku 40% RH, w 50 ppm NO_2 wartości rezystancji są takie same przy obu poziomach RH, zaś w stężeniach NO_2 wynoszących 75 ppm i 100 ppm wartości rezystancji zmierzone przy 20% RH są wyższe niż przy 40 % RH. W wypadku czujnika S_2 odpowiedzi uzyskane przy 20% RH przyjmują wyższe wartości niż w wypadku 40% RH, z wyjątkiem pomiaru przeprowadzonego przy 25 ppm NO_2 .



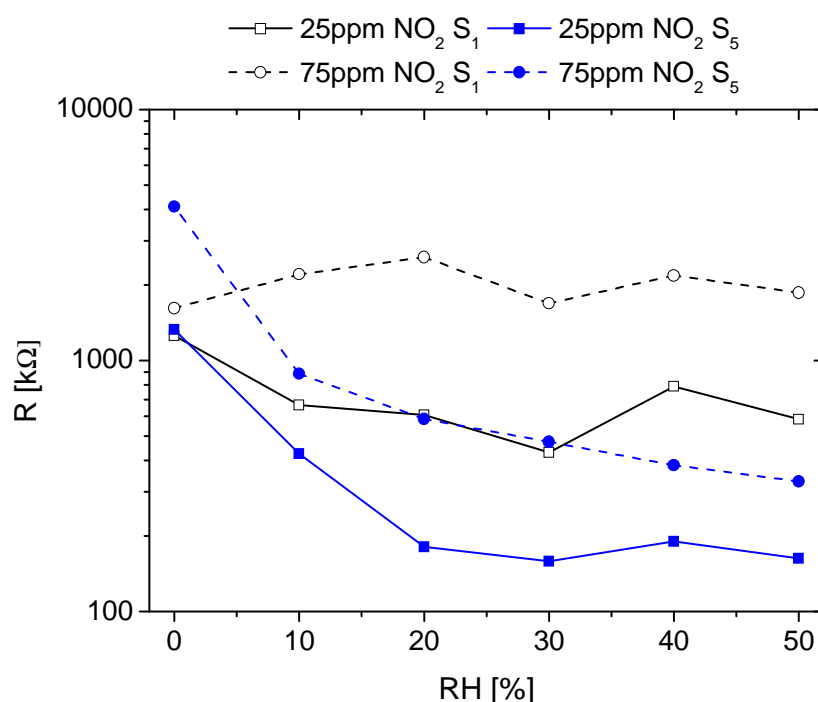
Rys. 63. Znormalizowane odpowiedzi czujników TGS na obecność wilgotności względnej przy różnych stężeniach ditlenku azotu.

Podobną analizę przeprowadzono w celu określenia czułości badanych czujników TGS na obecność wilgotności względnej, przy wszystkich wartościach stężeń ditlenku azotu. Wyniki znormalizowanych odpowiedzi czujników przedstawiono na rys. 63. Znormalizowane odpowiedzi czujników obliczano korzystając ze wzoru:

$$N_{RH} = \frac{R_{RH=50\%} - R_{RH=0\%}}{R_{RH=0\%}} \quad (7)$$

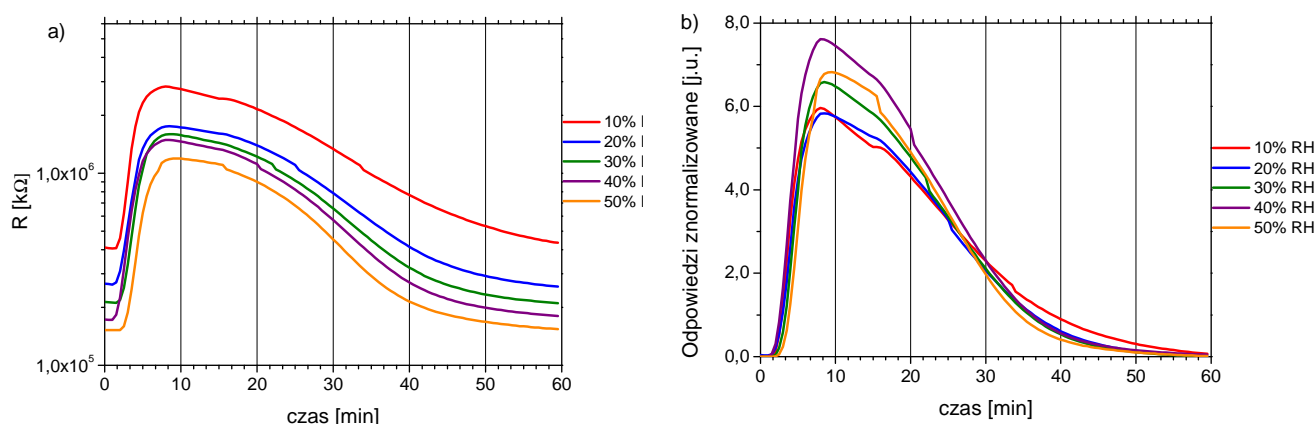
gdzie $R_{RH=50\%}$ to odpowiedź czujnika w obecności najwyższego mierzonego poziomu wilgotności względnej (50 % RH), zaś $R_{RH=0\%}$ to odpowiedź czujnika w obecności suchego syntetycznego powietrza. Interpretacja znaczenia parametru N_{RH} jest analogiczna jak w przypadku wcześniej opisywanego parametru N_{NO_2} . Ujemne wartości parametru N_{RH} wynikają z tego, że odpowiedź czujników TGS umieszczonych w matrycy zazwyczaj spada wraz ze wzrostem poziomu wilgotności względnej. Wyniki pokazują, że podobnie jak w wypadku analizy czułości na gaz, czułość na obecność wilgotności względnej również w wypadku każdego czujnika jest inna i dodatkowo, różni się w zależności od stężenia ditlenku azotu. Przykładowe charakterystyki dwóch czujników - S₁ oraz S₅ pokazano na rys. 64. Można zauważyć, że w przypadku czujnika S₅ istnieje monotoniczny trend spadku wartości sygnału wyjściowego w zależności od poziomu wilgotności względnej dla obu stężeń NO₂.

W przypadku czujnika S_1 nie można dostrzec wyraźnej zależności od poziomu wilgotności względnej, odpowiedzi czujnika zmierzone przy obu wartościach stężeń NO_2 przy niektórych poziomach RH wzrastają, a przy niektórych maleją. Czujnik S_1 to czujnik TGS 826 #1. We wcześniejszej części rozdziału przedstawiono zależność drugiego czujnika TGS 826 (patrz rys. 48), który również zwiększał poziom sygnału wyjściowego wraz ze wzrostem poziomu wilgotności względnej, w odróżnieniu od pozostałych czujników TGS.

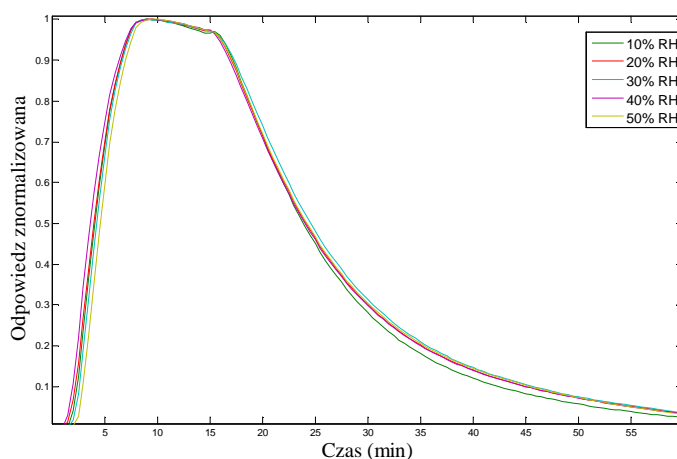


Rys. 64. Statyczne odpowiedzi czujników S_1 oraz S_5 przy różnych poziomach wilgotności względnej w dwóch stężeniach ditlenku azotu.

Przykładowa zależność odpowiedzi dynamicznych czujnika S_2 uzyskanych metodą *stop-flow* i zmierzonych przy poziomach wilgotności względnej od 10% do 50% przedstawiono na rys 65 a). Wyniki pokazują zmianę poziomu linii bazowej czujnika spowodowaną wpływem wilgotności, jednakże zachowany jest kształt odpowiedzi. Część b) rys. 65 pokazuje te same odpowiedzi poddane procesowi normalizacji, przeprowadzonej zgodnie ze wzorem 2.6.



Rys. 65. Odpowiedzi czujnika S_2 uzyskane metodą *stop-flow* w obecności 100 ppm ditlenku azotu przy różnych poziomach wilgotności względnej (a). Te same dane po normalizacji (b).



Rys. 66. Znormalizowane odpowiedzi czujnika S_5 uzyskane metodą *stop-flow* w obecności 100 ppm ditlenku azotu, przy różnych poziomach wilgotności względnej.

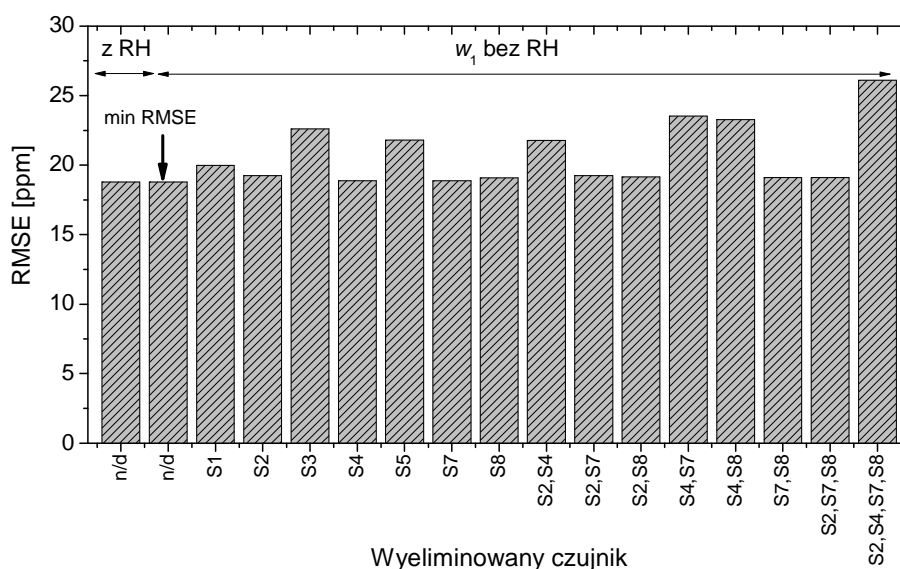
Normalizacja odpowiedzi pokazała, że rzeczywiście kształt odpowiedzi został zachowany. Ujawniła również fakt, że pomimo przeprowadzania pomiarów w obecności tego samego stężenia (100 ppm) ditlenku azotu, zmianie ulega amplituda każdej przedstawionej odpowiedzi dynamicznej czujnika S_2 . Nie jest jasne, skąd wynikają te zmiany, czy jest to spowodowane wpływem wilgotności, czy innym czynnikiem powodującym dryft sygnału. Na rys. 66 przedstawiono znormalizowane odpowiedzi czujnika S_5 . W tym wypadku nie obserwuje się zmian w amplitudzie sygnału – wszystkie krzywe, niezależnie od poziomu wilgotności względnej są takie same. Oprócz kompensacji dryftu objawiającego się zmianą linii bazowej, udało się zachować również części charakterystyczne krzywych, jak np. nachylenia krzywych zarówno podczas ekspozycji na gaz, jak również podczas etapu

płukania komory (w wypadku obu czujników, których odpowiedzi pokazano na rys. 65 i 66) jak również amplitudę. Stanowi to przesłankę, że na podstawie dynamicznych odpowiedzi czujników, jak również cech z nich wyliczonych, jest możliwe skonstruowanie modelu kalibracyjnego do predykcji stężenia ditlenku azotu, w znacznym stopniu niewrażliwego na wpływ wilgotności względnej.

Regresja PLS

Analiza regresji na podstawie pojedynczych wartości rezystancji

Pierwszym analizowanym przypadkiem było wykorzystanie do konstrukcji modelu regresji zbioru wektorów w_1 . Model regresji został skonstruowany dzięki wykorzystaniu rezystancyjnych sygnałów wyjściowych siedmiu czujników (odpowiedzi czujnika S_6 – TGS 2106 #2 zostały usunięte z wektora w_1) oraz informacji o poziomie wilgotności względnej. Zbadano dokładność predykcji stężenia ditlenku azotu w wypadku redukcji wymiaru wektora w_1 – usuwano odpowiedzi kolejnych czujników i ich kombinacji obserwując wartość RMSE. Przyjętym kryterium było uzyskanie jak najmniejszej wartości błędu predykcji. Wyniki przedstawiono na rys. 67.

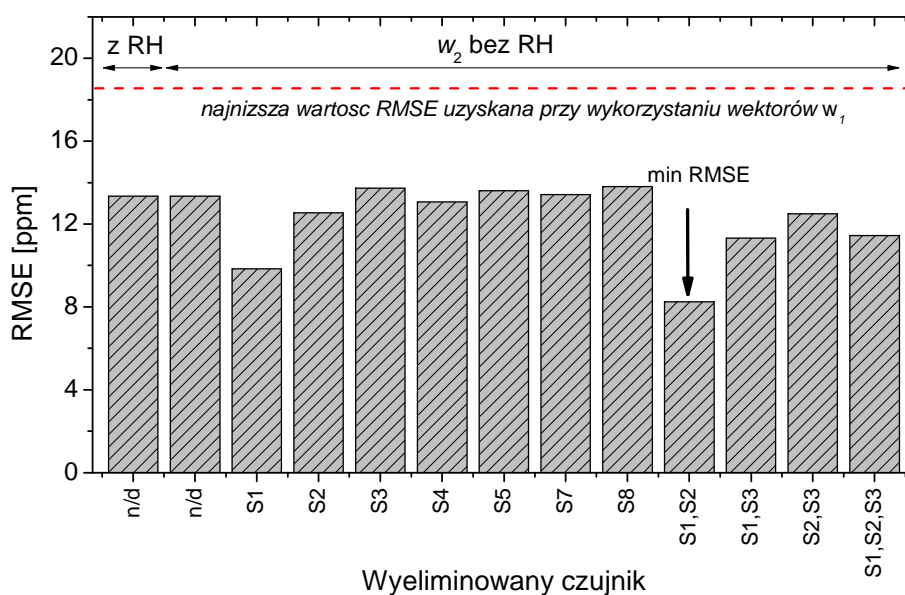


Rys. 67. Średniokwadratowe błędy predykcji metodą PLS dla zbioru kalibracyjnego zawierającego wartości statycznych rezystancji czujników.

Obliczenia wykazały, że dodanie informacji o mierzonym poziomie wilgotności względnej do wektora cech, nie przynosi poprawy rezultatów (np. tak jak w wypadku pierwszej kolumny i drugiej kolumny na rys. 67, gdzie pierwsza kolumna przedstawia wynik

uzyskany z wykorzystaniem informacji o poziomie RH, zaś wynik reprezentowany przez drugą kolumnę osiągnięto bez wykorzystania informacji o RH). Redukcja wymiaru wektora cech realizowana przez usuwanie odpowiedzi poszczególnych czujników lub ich kombinacji spowodowała w każdym analizowanym wypadku pogorszenie rezultatów predykcji, najniższą wartość błędu uzyskano w wypadku wykorzystania odpowiedzi wszystkich czujników. Najniższa uzyskana wartość RMSE wyniosła 18,9 ppm (patrz tabela 13, która zawiera podsumowanie wyników wszystkich analiz). Przyjęto tę wartość jako referencyjną dla dalszych analiz. Bardzo wysoka wartość błędu jest spowodowana z jednej strony wpływem wilgotności względnej, lecz również procesami starzeniowymi. Stanowi to kolejny dowód na to, że wykorzystanie samych odpowiedzi rezystancyjnych nie powinno być stosowane podczas projektowania systemu analizy danych w ESRG do pracy długoterminowej.

Analiza regresji na podstawie dynamicznych odpowiedzi czujników



Rys. 68. Średniokwadratowe błędy predykcji metodą PLS dla zbioru kalibracyjnego zawierającego dane z pomiarów dynamicznych.

Analiza regresji przeprowadzona na podstawie dynamicznych odpowiedzi czujników (zbiór wektorów w_2) wraz z informacją o zmierzonym poziomie wilgotności względnej przeprowadzona została w sposób analogiczny jak w wypadku analizy regresji opartej na wykorzystaniu zbioru wektorów w_1 . Podobnie jak w poprzednio opisywanym wypadku, dodanie informacji o RH nie wpłynęło na poprawę RMSE, więc tę zmienną usunięto z wektora cech. Wyniki eliminacji odpowiedzi poszczególnych czujników z wektora cech

przedstawiono na rys. 68. Dodatkowo zaznaczono czerwoną przerywaną linią minimalną wartość błędu średniokwadratowego predykcji uzyskaną przy wykorzystaniu odpowiedzi czujników w formie pojedynczych wartości rezystancji. Wyniki predykcji w oparciu o dynamiczne odpowiedzi czujników są zauważalnie lepsze, w każdym analizowanym przypadku wartości błędu są niższe. Najniższą wartość RMSE, równą 8,3 ppm uzyskano wykorzystując odpowiedzi pięciu czujników. Odpowiedzi czujników S_1 i S_2 (dwóch czujników typu TGS 826) zostały wyeliminowane z wektora cech. Umożliwiło to osiągnięcie ponad dwa razy mniejszego błędu predykcji względem przypadku referencyjnego.

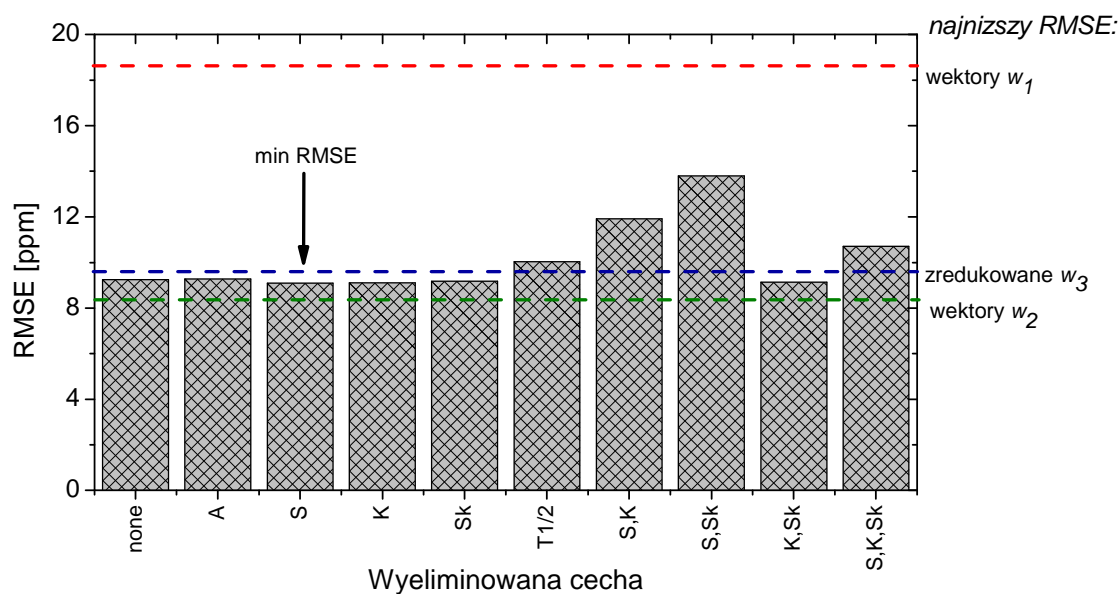
Analiza regresji na podstawie cech wyznaczonych z dynamicznych odpowiedzi

Podobnie, jak w wypadku regresji wykonanej na podstawie dynamicznych odpowiedzi czujników, wykorzystanie w celu skonstruowania modelu regresji danych ze zbioru wektorów w_3 również umożliwiło znaczącą redukcję błędu średniokwadratowego predykcji w porównaniu do wyników uzyskanych w przypadku referencyjnym. Tym razem również dodanie informacji o RH nie wpłynęło na poprawę RMSE. Wyniki eliminacji poszczególnych czujników wskazały, że najmniejszą wartość błędu można osiągnąć w wypadku usunięcia czujników S_1 oraz S_3 , w odróżnieniu od poprzedniego wypadku, gdzie wyeliminowano czujnik S_2 z wektora cech. Dalsza redukcja polegała na eliminacji poszczególnych cech. W wypadku eliminacji amplitudy, powierzchni pod krzywą oraz szerokości połówkowej, wartości RMSE wzrastały, dlatego pozostawiono je w wektorze w_3 . W wypadku eliminacji skośności oraz kurtozy udało się uzyskać zmniejszenie wartości błędu. Najniższą wartość błędu równą 9,6 ppm osiągnięto w wypadku utworzenia modelu regresji PLS opartego na wykorzystaniu trzech cech wyznaczonych z odpowiedzi pięciu czujników. Początkowy wymiar wektora w_3 wynoszący 41 elementów zredukowano do 15 uzyskując porównywalny, chociaż wyższy o około 1 ppm błąd średniokwadratowy predykcji.

Analiza regresji na podstawie znormalizowanych cech

Ostatnia przeprowadzona analiza opierała się na wykorzystaniu do przygotowania modelu regresji zbioru wektorów w_4 , zawierających znormalizowane cechy wyznaczone z dynamicznych odpowiedzi czujników TGS oraz informację o zmierzonym poziomie wilgotności względnej. Tak jak w poprzednich trzech analizowanych wypadkach, informacja o poziomie RH została usunięta z wektora, gdyż nie wносиła żadnej wartości informacyjnej.

Przeprowadzona redukcja wymiaru wektora w_4 pokazała, że najniższa wartość RMSE jest możliwa do osiągnięcia wykorzystując cechy wyznaczone z odpowiedzi czterech czujników, tzn. S_2 , S_3 , S_4 oraz S_8 . Jest to najmniejsza liczba czujników, które są wykorzystane do konstrukcji modelu regresji PLS spośród wszystkich przeprowadzanych analiz. W wypadku eliminacji cech z wektora w_4 zauważono, że wyeliminowanie poszczególnych cech nie powoduje większych zmian w wartościach RMSE, co pokazano na rys. 69. Minimalną wartość błędu (9,1 ppm) uzyskano w wypadku wyeliminowania z wektora cech powierzchni pod krzywą, jednakże można powiedzieć, że ta eliminacja ma raczej charakter kosmetyczny, gdyż różnice w wartości błędu bez tej cechy jak i z jej pozostawieniem są niewielkie (redukcja błędu z 9,2 ppm do 9,1 ppm). Ostateczny skład wektora w_4 , umożliwiający uzyskanie najmniejszej wartości błędu predykcji zawierał 16 elementów (4 cechy wyznaczone z odpowiedzi 4 czujników).



Rys. 69 Średniokwadratowe błędy predykcji metoda PLS po eliminacji poszczególnych cech ze zbioru kalibracyjnego zawierającego wyliczone cechy z pomiarów dynamicznych po normalizacji.

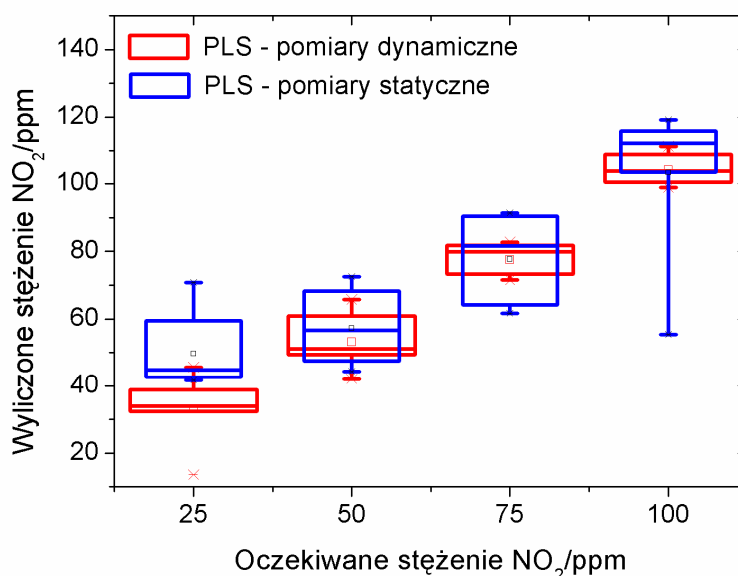
Podsumowanie przeprowadzonych analiz umieszczono w tabeli 13. Uzyskane wartości błędu średniokwadratowego w każdym wypadku są wysokie. Jest to spowodowane długoterminowymi badaniami, w których zarówno dane do zbioru kalibracyjnego jak i walidacyjnego były gromadzone przez okres łącznie trzech miesięcy. W wypadku ESRG przeznaczonego do praktycznego zastosowania byłby to poważny problem, w zasadzie uniemożliwiający poprawną pracę. Jednakże w wypadku analizy mającej wykazać możliwość częściowej kompensacji wpływu wilgotności względnej, wartości błędu mają drugorzędne

znaczenie. Wartości błędu predykcji w wypadku zastosowania pomiarów dynamicznych, zarówno w wypadku wykorzystania do konstrukcji modelu regresji informacji zawartej w całej krzywej reprezentującej odpowiedź czujnika, jak i w formie cech wyliczonych z tej odpowiedzi były ponad dwukrotnie mniejsze niż w wypadku referencyjnym, czyli regresji wykonanej w oparciu o pojedyncze wartości rezystancji.

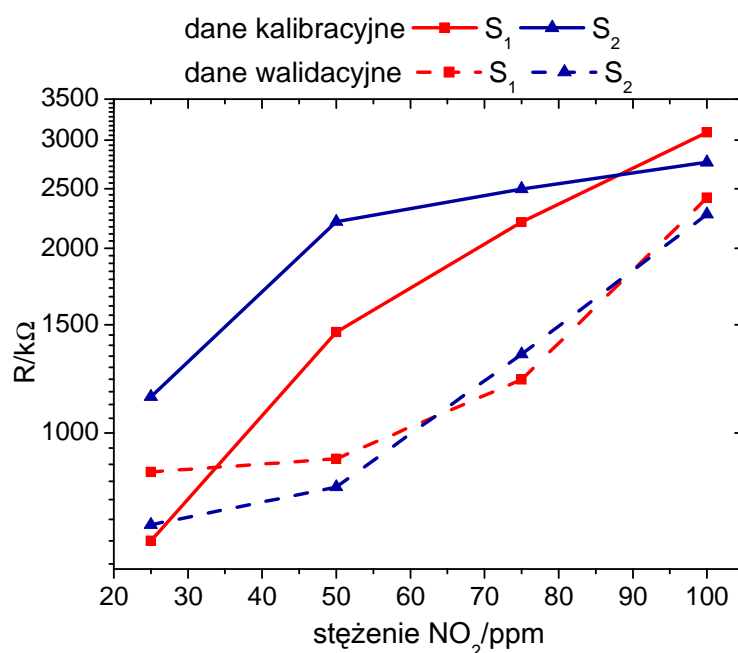
Tabela 13. Zestawienie wyników analiz dotyczących predykcji stężenia ditlenku azotu.

Zbiór wektorów	RMSE/ppm	Wyeliminowane czujniki	Wyeliminowane cechy
w_1	18,8	TGS 2106#2	-
w_2	8,3	TGS 826 #1 TGS 826 #2 TGS 2106#2	-
w_3	9,6	TGS 826 #1 TGS 825 #1 TGS 2106#2	skośność, kurtoza
w_4	9,1	TGS 826 #1 TGS 2106 #1 TGS 2106#2 TGS 880 #2	powierzchnia

Na rys. 70 pokazano wyniki predykcji stężenia ditlenku azotu w najlepszym (zbiór wektorów w_2) i najgorszym (zbiór wektorów w_1) analizowanym przypadku. Przedstawiono rozrzuty obserwacji ze zbiorów walidacyjnych oznaczające wyznaczone przez model PLS stężenie NO_2 względem oczekiwanego. Widać, że w wypadku pomiarów dynamicznych, rozrzuty punktów są mniejsze i w lepszym stopniu reprezentujące rzeczywiste stężenie NO_2 , co również miało swoje odzwierciedlenie w wartości RMSE. Można stwierdzić, że odpowiedzi uzyskane podczas dynamicznych pomiarów metodą *stop-flow* zawierają więcej informacji o mierzonym gazie, niż pojedyncze wartości rezystancji. Dodatkowo, co pokazują wyniki uzyskane dla wektorów w_3 i w_4 , jest możliwa znaczna redukcja wymiaru danych i reprezentacja informacji z dynamicznych odpowiedzi czujników bez znaczącego pogorszenia zdolności predykcyjnych modelu PLS.



Rys. 70. Wyniki predykcji stężenia ditlenku azotu w przypadku regresji wykonanej w oparciu na dynamicznych odpowiedziach oraz pojedynczych wartościach rezystancji.



Rys. 71. Przykład dryftu odpowiedzi czujników TGS. Różnice w charakterystykach rezystancyjnych czujników zmierzonych z jednomiesięcznym odstępem.

Na rys. 71 przedstawiono przykładowe odpowiedzi czujników S₁ oraz S₂ zmierzone w obecności 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm oraz 100 ppm ditlenku azotu. Linia ciągłą zaznaczono charakterystyki, które zostały wykorzystane w procesie kalibracji metodą PLS (zbiór wektorów w_1). Linia przerywaną zaznaczono dane walidacyjne, zmierzone miesiąc po

pomiarach kalibracyjnych. Widać znaczne różnice w charakterystyce dwóch przedstawionych czujników. Nie jest jasne, czy obserwowany dryft sygnału jest wynikiem procesów starzeniowych, wpływem wilgotności, czy zatruciem czujników, natomiast zdecydowanie jest powodem największych błędów predykcji.

Przeprowadzone analizy możliwości predykcji stężenia ditlenku azotu potwierdziły, że wskazane jest wykorzystanie pomiarów dynamicznych czujników gazu w procesie projektowania systemu analizy danych ESRG. Informacja zawarta w krzywej uzyskanej w wyniku dynamicznych pomiarów, np. metodą *stop-flow* umożliwia zmniejszenie błędów predykcji w porównaniu do kalibracji opartej na informacji pochodzącej z pomiarów statycznych. Dodatkowo, wykazano, że możliwe jest skonstruowanie modelu kalibracyjnego przy pomocy metody PLS na podstawie danych zmierzonych w obecności nie tylko różnych wartości stężeń gazu, w tym wypadku ditlenku azotu, ale również przy różnych poziomach wilgotności względnej. Reprezentacja informacji o stężeniu gazu w postaci cech wyznaczonych z dynamicznej odpowiedzi czujników również umożliwiła uzyskanie znacznej poprawy w postaci dwukrotnego spadku wartości RMSE względem kalibracji przy wykorzystaniu pomiarów statycznych. Metoda wykorzystująca informację z pomiarów dynamicznych, zarówno z całych krzywych odpowiedzi czujników, jak i reprezentacji w postaci cech wraz wykorzystaniem metod wielowymiarowej regresji (np. metodą PLS) umożliwia zatem częściową kompensację niestabilności rezystancyjnych, półprzewodnikowych czujników TGS firmy Figaro.

4.6. Temperaturowa modulacja czujnika rezystancyjnego

Przedstawione w dalszej części rozdziału wyniki dotyczą analizy odpowiedzi czujnika rezystancyjnego uzyskanych w wyniku dynamicznych pomiarów przy wykorzystaniu techniki modulacji temperatury. Celem analizy było opracowanie modelu kalibracyjnego, który umożliwia predykcję stężenia amoniaku z pominięciem wpływu wilgotności względnej, w obecności której przeprowadzono pomiary kalibracyjne oraz walidacyjne. Dodatkowo, analiza regresji metodą LS-SVM wykonana była w oparciu o cechy wyznaczone z ciągłej odpowiedzi czujnika, bez konieczności synchronizacji w celu uzyskania poszczególnych krzywych stanowiących kolejne obserwacje.

Stanowisko pomiarowe i odpowiedzi czujnika

Układ dostarczania gazu oraz akwizycji danych pomiarowych w wypadku opisywanego eksperymentu jest taki sam jaki wykorzystano w przypadku pomiarów dynamicznych wykorzystując zmiany prędkości przepływu gazu w komorze pomiarowej. W wypadku badań z wykorzystaniem techniki modulacji temperatury pracy czujnika zastosowano stały przepływ gazu w komorze pomiarowej, wynoszący $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Aby zapewnić możliwość zmiany temperatury pracy czujnika, na grzejnik czujnika podawano przebieg prostokątny o częstotliwości 5 mHz i amplitudzie $2,5 \text{ V} \div 5,5 \text{ V}$. Do tego celu wykorzystano generator funkcyjny HAMEG 8131 – 2 podłączony do arbitralnego zasilacza programowalnego HAMEG 8143. Do badań wykorzystano pojedynczy czujnik TGS 826, który według karty katalogowej jest przeznaczony do detekcji amoniaku.

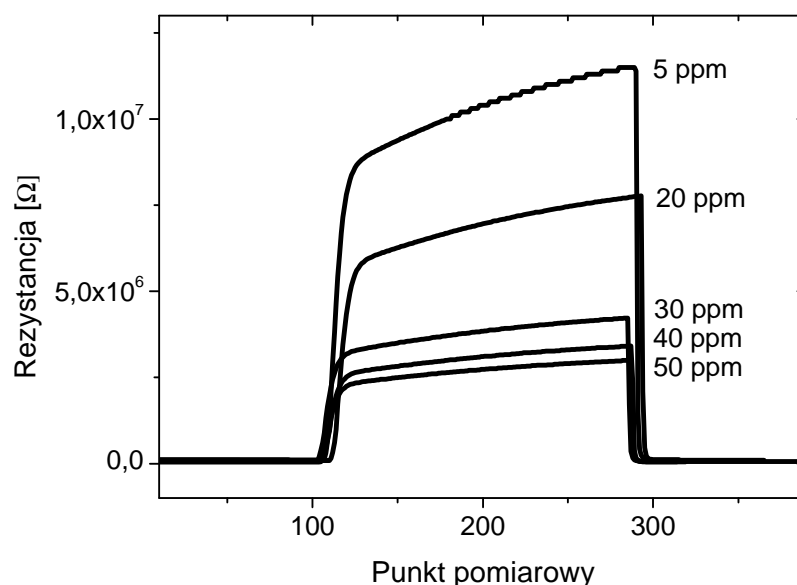
Na przygotowanym stanowisku przeprowadzono pomiary odpowiedzi czujnika w obecności amoniaku przy trzech poziomach wilgotności względnej – 25%, 50% oraz 75%. Dane kalibracyjne zawierały odpowiedzi czujnika TGS 826 zmierzone w następujących stężeniach amoniaku:

- 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm oraz 50 ppm przy poziomie wilgotności względnej wynoszącym 25%,
- 5 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm oraz 50 ppm przy poziomie wilgotności względnej wynoszącym 50%,
- in 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 40 ppm oraz 50 ppm przy poziomie wilgotności względnej wynoszącym 75%.

Dane walidacyjne zawierały odpowiedzi czujnika na obecność amoniaku w następujących stężeniach:

- 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm i 30 ppm przy poziomie wilgotności wynoszącym 25%,
- 5 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm oraz 50 ppm przy poziomie wilgotności względnej równym 75%.

Dane walidacyjne zostały uzyskane w wyniku pomiarów przeprowadzonych w odstępie dwóch tygodni od pomiarów kalibracyjnych, tak, aby lepiej odwzorować potencjalną rzeczywistą pracę czujnika w ESRG. Przykładowe odpowiedzi czujnika, zmierzone w obecności 50 % RH dla różnych stężeń amoniaku przedstawiono na rys. 72.



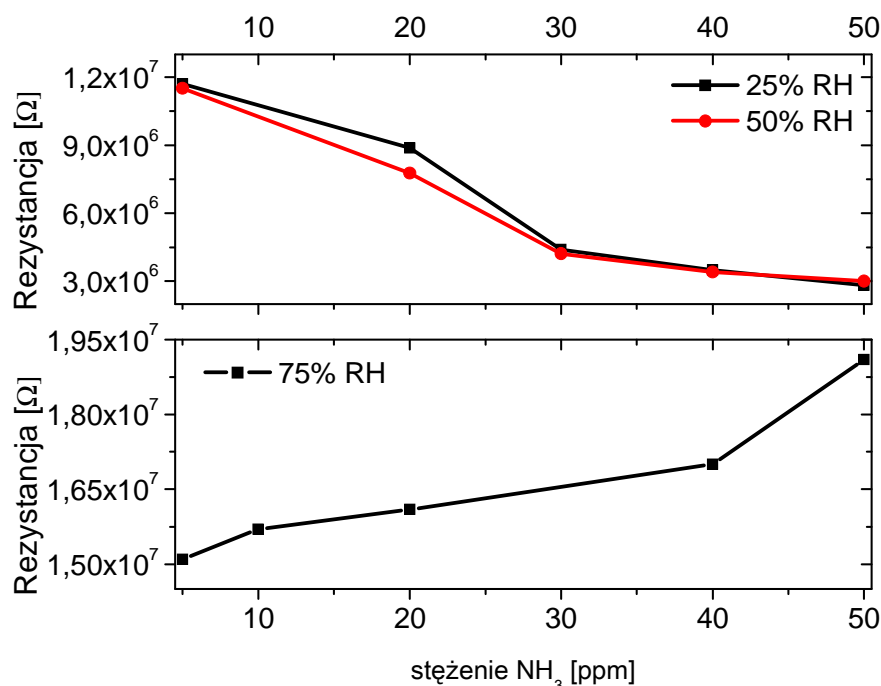
Rys. 72. Przykładowe odpowiedzi czujnika TGS 826 na obecność amoniaku.

Maksymalne wartości rezystancji zmniejszają się wraz ze wzrostem stężenia amoniaku w sposób nieliniowy, co jest zjawiskiem oczekiwanym z racji tego, że amoniak należy do grupy gazów redukujących. Interesującym faktem zauważonym podczas pomiarów była zmiana trendu w charakterystyce czujnika podczas pomiarów w obecności wilgotności względnej na poziomie 75%. W odróżnieniu od pomiarów przeprowadzanych przy poziomach wilgotności względnej wynoszących 25% oraz 50%, w których rezystancja czujnika spadała wraz ze wzrostem stężenia amoniaku, podczas pomiarów przy poziomie wilgotności wynoszącym 75% wartość rezystancji czujnika wzrastała wraz ze wzrostem stężenia amoniaku. Trend ten był również obserwowany podczas powtórzonych pomiarów czujnika. Zaobserwowane zjawisko jest zgodne z doniesieniami literaturowymi dotyczącymi zachowania się czujników półprzewodnikowych w obecności wilgotności [171]. Maksymalne wartości rezystancji czujnika TGS 826 przy wszystkich poziomach wilgotności względnej przedstawiono na rys. 73.

Analiza danych pomiarowych

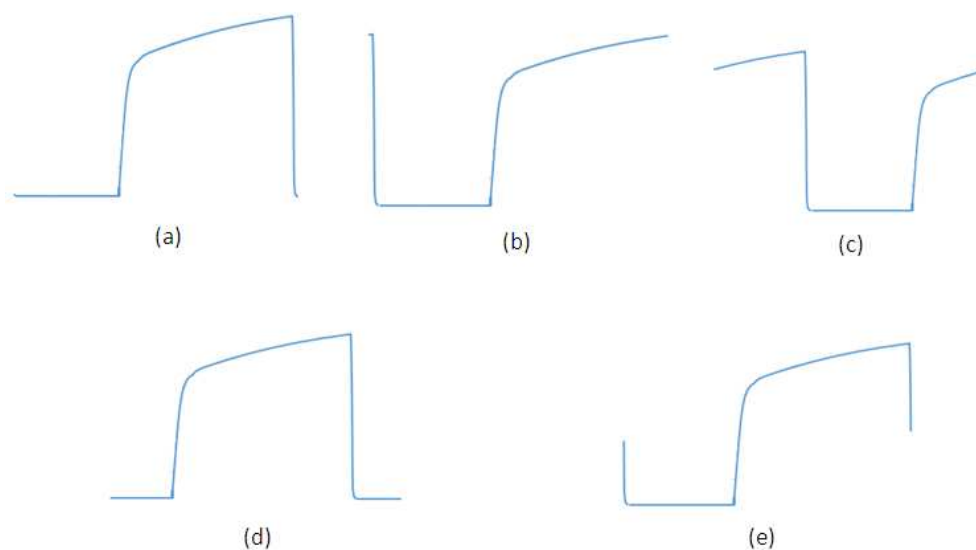
Celem analizy danych pochodzących z pomiarów czujnika TGS 826 było skonstruowanie modelu regresji, który umożliwi predykcję stężenia amoniaku bez względu na wpływ wilgotności względnej, w obecności której przeprowadzano pomiary. Jako metodę regresji wykorzystano nieliniową regresję LS-SVM. Kalibracja była przeprowadzana na podstawie cech wyznaczonych z odpowiedzi czujnika pracującego w trybie temperaturowej modulacji.

Z odpowiedzi czujnika wyznaczono sześć cech stanowiących reprezentację mierzonego gazu, tzn. minimalną oraz maksymalną wartość rezystancji w pojedynczej obserwacji, amplitudę, powierzchnię pod krzywą, skośność oraz kurtozę.



Rys. 73. Maksymalne wartości rezystancji czujnika TGS 926 zmierzone przy trzech poziomach wilgotności względnej i różnych stężeniach amoniaku.

Atutem zaproponowanej metody jest możliwość wyznaczania cech stanowiących reprezentację gazu z pomiarów ciągłych, w dowolnej chwili czasu. Umożliwia to uproszczenie procedury pomiarowej, gdyż nie jest potrzebna synchronizacja konieczna w celu uzyskania zawsze takich samych przebiegów, jak np. te przedstawione na rys. 72. Pozyskiwanie kolejnych obserwacji odbywa się poprzez użycie okna czasowego o stałej szerokości. W wypadku prezentowanej analizy wybrano 400 punktów pomiarowych, co jest związane z częstotliwością przebiegu pobudzającego i częstotliwością próbkowania. Ustalona szerokość okna wynosząca 400 punktów zapewnia uzyskanie pełnego okresu stanowiącego pojedynczą obserwację. Dla zbadania, w jaki sposób moment przyłożenia okna w celu pozyskania 400 punktów pomiarowych z ciągłych pomiarów czujnika wpływa na wartości wyznaczanych cech zaproponowano 5 różnych kształtów przebiegu, przedstawionych na rys. 74.



Rys. 74. Pięć różnych kształtów odpowiedzi dynamicznej czujnika TGS 826 pozyskanych dzięki użyciu okna czasowego w różnych momentach podczas ciągłych pomiarów.

Wpływ kształtu poszczególnych obserwacji na wartości wyznaczonych cech zbadano poprzez wyznaczenie różnicy pomiędzy wartościami cech z przebiegu referencyjnego (oznaczonego jako schemat a) i wartościami cech wyznaczonymi ze schematów b) do d). Wyniki przedstawiono w tabeli 14. Przedstawione w tabeli różnice wyrażone w procentach wyliczono na podstawie wartości średniej poszczególnych cech z pięciu niezależnych obserwacji o danym kształcie w odniesieniu do wartości cech z kształtu referencyjnego

Tabela 14. Różnice w wartościach wyznaczonych cech z zaproponowanych kształtów odpowiedzi czujnika względem kształtu referencyjnego.

Cecha	Schemat b)	Schemat c)	Schemat d)	Schemat e)
Amplituda	0,13%	0,26%	0,17%	0,1%
Powierzchnia	0,06%	0,3%	0,13%	0,7%
Kurtoza	0,07%	0,13%	0,33%	0,3%
Skośność	0,9 %	1%	4,5%	4,4%

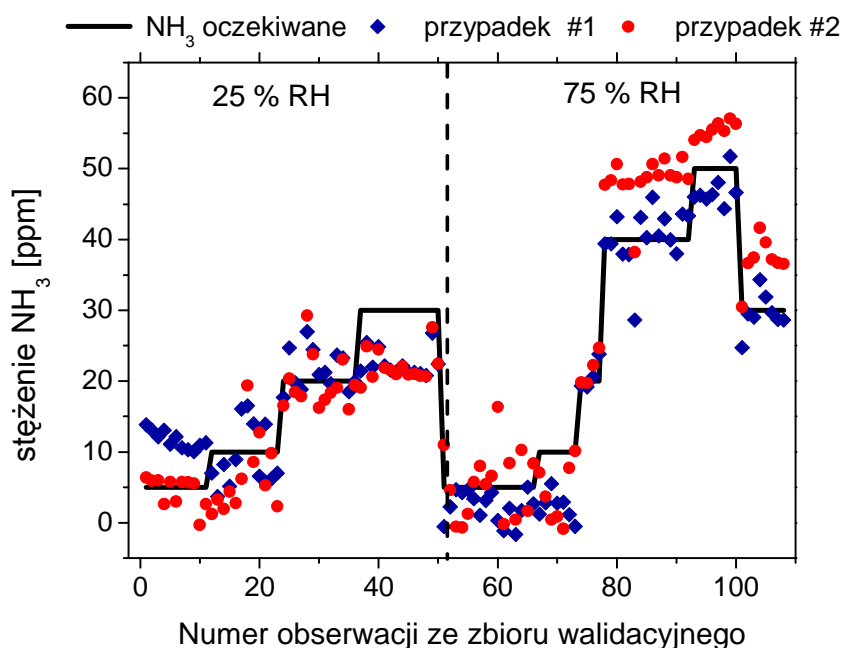
Uzyskane wyniki pokazują, że w większości wypadków, wartości błędów nie przekraczały 1%. Jedynie w wypadku skośności uzyskano wartości błędów na poziomie 4,4-4,5%. W tabeli nie pokazano minimalnej oraz maksymalnej wartości rezystancji odpowiedzi czujnika, lecz założono, że wartości te pozostają niezienne i niezależne od kształtu obserwacji. Wyniki stanowią dowód na to, że jest możliwe uproszczenie procedury pomiarowej poprzez wybór 400 kolejnych punktów pomiarowych w dowolnej chwili czasu trwania ciągłych pomiarów czujnika pracującego w technice temperaturowej modulacji.

Analizę regresji metodą LS-SVM przeprowadzono wykorzystując do nauki cechy wyliczone ze zbioru obserwacji, zawierającego odpowiedzi czujnika o kształcie takim jak zaprezentowano na rys 74 na schematach a) oraz d), wymieszanych ze sobą. Zbiór kalibracyjny zawierał 174 obserwacje, zaś zbiór walidacyjny zawierał 107 obserwacji zmierzonych po upływie dwóch tygodni od pomiarów kalibracyjnych. Zbadano zdolność predykcji stężenia amoniaku modeli regresji nauczonych na podstawie wszystkich sześciu cech stanowiących reprezentację gazu, jak również wszystkich kombinacji zredukowanego zbioru cech, tzn. zawierającego pięć, cztery, trzy, dwie oraz pojedyncze cechy. W sumie wytrenowano 63 modele regresji LS-SVM. Celem analizy było osiągnięcie jak najmniejszego błędu predykcji RMSE. Wyniki analizy przedstawiono w tabeli 15. Indeksy w ostatniej kolumnie tabeli 15 oznaczają cechy, w następującej kolejności: 1 – amplituda, 2 – powierzchnia, 3 – kurtoza, 4 – skośność, 5 – maksymalna wartość rezystancji czujnika, 6 – minimalna wartość rezystancji czujnika.

Tabela 15. Wartości błędów predykcji oraz kompozycja wektorów cech umożliwiających uzyskanie najmniejszych wartości błędów predykcji.

<i>Długość wektora cech</i>	<i>Maksymalna wartość RMSE (ppm)</i>	<i>Minimalna wartość RMSE (ppm)</i>	<i>Kompozycja wektora cech dająca minimalny RMSE</i>
6	6		[1,2,3,4,5,6]
5	11,3	6,1	[1,2,4,5,6]
4	10,9	5,9	[1,3,4,6]
3	11,4	5,2	[3,4,6] oraz [1,4,6]
2	12,2	5,4	[3,6]
1	18,8	6,4	[6]

Uzyskane wyniki pokazują, że błędy predykcji silnie zależą od kompozycji wektora cech, który wykorzystano w celu nauki metody LS-SVM. Świadczy o tym duży rozrzut wartości RMSE, w zakresie od 5,2 ppm do 18,8 ppm. Najlepsze rezultaty uzyskano wykorzystując dwa zbiory, każdy zawierający trzy cechy. W obu wypadkach, uzyskane wartości błędów są nieznacznie niższe, niż w wypadku wykorzystania wszystkich sześciu cech jako reprezentacji informacji o stężeniu amoniaku. Na rys. 75 przedstawiono wyniki predykcji stężenia amoniaku w dwóch przypadkach – z wykorzystaniem do nauki metody LS-SVM trzech cech (przypadek #1) oraz wszystkich sześciu cech (przypadek #2).



Rys. 75. Wyniki regresji LS – SVM. Przypadek #1 oznacza regresję wykonaną w oparciu na wykorzystaniu trzech cech – [3, 4, 6], zaś przypadek # 2 oznacza regresję wykonaną w oparciu o wszystkie sześć cech.

Z rys. 75 wynika, że w przypadku #2 błędy predykcji osiągają większe wartości dla wyższych stężeń amoniaku, co jest zwłaszcza widoczne dla danych walidacyjnych zmierzonych przy poziomie wilgotności względnej wynoszącym 75%. Z drugiej strony, w przypadku #1 większe wartości błędów są zauważalne dla niższych wartości stężeń amoniaku, co można zauważyć na przykładzie danych walidacyjnych dla najniższego stężenia amoniaku, równego 5 ppm, zmierzonego przy poziomie wilgotności względnej wynoszącym 25%. Uzyskane wyniki należy uznać za zadowalające. Dwutygodniowy okres przerwy pomiędzy pomiarami kalibracyjnymi i walidacyjnymi mógł uwidocznic również zjawisko dryftu sygnału czujnika TGS 826. Dodatkowo, pomiary kalibracyjne i walidacyjne zawierały dane zmierzone przy różnych poziomach wilgotności, a wpływ wilgotności na odpowiedzi czujnika stanowi źródło niestabilności odpowiedzi czujnika. Dlatego też uzyskane rezultaty, do uzyskania których wykorzystano metodę LS-SVM w połączeniu z dynamicznymi pomiarami czujnika techniką modulacji temperatury oraz reprezentacją gazu w postaci cech, świadczą o tym, że jest możliwe utworzenie modelu kalibracyjnego umożliwiającego predykcję stężenia amoniaku z pominięciem wpływu wilgotności względnej.

5. PODSUMOWANIE

Czujniki gazu, jako kluczowy element składowy elektronicznych systemów rozpoznawania gazu, będą coraz powszechniej wykorzystywane w aplikacjach o różnym przeznaczeniu. Jednym z obszarów zastosowań takich systemów jest monitoring zanieczyszczeń środowiska. Znając ograniczenia istniejących konstrukcji czujników, można podjąć próbę przeciwdziałania negatywnym następstwom ich wad. Z drugiej strony istnieje konieczność prowadzenia prac rozwojowych związanych z opracowaniem nowych konstrukcji i coraz doskonalszych czujników o wysokiej czułości i selektywności oraz, być może przede wszystkim, stabilnych i niezawodnych podczas okresu eksploatacji, o długim czasie życia. W niniejszej pracy przedstawiono podejście, polegające na wykorzystaniu metod eksploracji danych w wypadku dwóch problemów badawczych, tzn.:

- opracowania metod analizy odpowiedzi nowej konstrukcji czujnikowej – czujnika elektrokatalitycznego pracującego w trybie woltamperometrii cyklicznej,
- kompensacji wpływu czynników powodujących niestabilność odpowiedzi popularnych, komercyjnie dostępnych, rezystancyjnych czujników TGS firmy Figaro.

Zdefiniowany cel rozprawy doktorskiej, którym jest wykorzystanie metod eksploracji danych do analizy odpowiedzi czujników gazu, umożliwiające poprawną identyfikację składu mieszaniny gazowej w systemach detekcji zanieczyszczeń powietrza, został zrealizowany poprzez przeprowadzenie odpowiednich prac pomiarowych i analitycznych, usystematyzowanych zgodnie z postawionymi w rozprawie dwiema tezami:

- 1. wykorzystanie metod eksploracji danych do analizy odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego umożliwia identyfikację różnych rodzajów lotnych zanieczyszczeń powietrza,**
- 2. zastosowanie metod ekstrakcji cech i wielowymiarowej kalibracji na danych z matrycy komercyjnych, półprzewodnikowych czujników gazu TGS firmy Figaro, umożliwia zmniejszenie niestabilności odpowiedzi czujników spowodowanych zmianami poziomu wilgotności względnej i predykcję stężenia gazu z pominięciem jej wpływu.**

Dwa pierwsze rozdziały rozprawy wprowadzały w tematykę badawczą oraz metodologię prowadzonych badań. W rozdziale pierwszym opisano części składowe systemu rozpoznawania gazu oraz problemy badawcze poruszane w rozprawie. Rozdział wprowadzający zwieńczono zdefiniowaniem celu pracy oraz postawiono dwie tezy badawcze.

Określono również zakres prac badawczych mających na celu potwierdzenie prawdziwości postawionych tez. W drugim rozdziale przedstawiono metody eksploracji danych wykorzystywane w celu analizy sygnałów wyjściowych czujników gazu w elektronicznych systemach rozpoznawania gazu. Przedstawiono kolejne etapy projektowania systemu analizy danych, począwszy od reprezentacji matematycznej danych pochodzących z pomiarów czujnikowych, kończąc na opisie metod umożliwiających realizację zadania klasyfikacji oraz regresji, służące do określania rodzaju mierzonego gazu bądź predykcji jego stężenia.

Rozdział trzeci zawiera wyniki badań Autora rozprawy przeprowadzone w celu potwierdzenia prawdziwości pierwszej tezy rozprawy. Dysponując zbiorem danych pochodzących z pomiarów czujnika elektrokatalitycznego w obecności syntetycznego powietrza oraz czterech wybranych lotnych zanieczyszczeń powietrza, tzn. amoniaku, ditlenku azotu, siarkowodoru oraz ditlenku siarki utworzono zbiory kalibracyjne oraz walidacyjne w celu zastosowania metod klasyfikacji. Analizę przeprowadzono w środowisku Matlab, korzystając z dostępnych bibliotek oraz samodzielnie napisanych skryptów. Do tej pory nie prowadzono badań w zakresie wykorzystania metod eksploracji danych w celu analizy sygnałów wyjściowych tego typu czujnika. Możliwość rozpoznania typu mierzonego gazu na podstawie krzywych prądowo-napięciowych stanowiących odpowiedzi czujnika zaprezentowano wykorzystując zarówno metody statystyczne, jak i uczenia maszynowego (PLS-DA, SVM, ANN, k -NN oraz LDA). Wykorzystano również metody ekstrakcji cech (PCA) w celu zredukowania wymiaru danych wejściowych jak, również dokonano klasyfikacji na podstawie wyliczonych parametrów z krzywej prądowo-napięciowej. W celu określenia optymalnej formy danych wejściowych, zbadano wpływ wstępnego przetwarzania danych pochodzących z czujnika elektrokatalitycznego. Określono, korzystając z metody PCA, zakres napięć pobudzających czujnik elektrokatalityczny, w którym mierzona odpowiedź prądowa niesie użyteczną informację o typie gazu. Wyniki badań udowodniły tezę o możliwości identyfikacji różnego rodzaju lotnych zanieczyszczeń powietrza dzięki wykorzystaniu metod eksploracji danych w celu analizy sygnałów wyjściowych czujnika elektrokatalitycznego.

W czwartym rozdziale rozprawy przedstawiono wyniki prac potwierdzające prawdziwość drugiej tezy, mówiącej o możliwości zmniejszenia niestabilności odpowiedzi komercyjnych czujników TGS związanej z wpływem wilgotności względnej dzięki wykorzystaniu metod ekstrakcji cech, wielowymiarowej kalibracji oraz zastosowaniu pomiarów dynamicznych.

Przedstawiono wyniki długoterminowych badań stabilnościowych czujników TGS oraz wyniki badań eksperymentalnych ukazujących zjawisko dryftu sygnału spowodowane zatruciem, wpływem zmian temperatury w komorze pomiarowej, zmian prędkości przepływu gazu w komorze pomiarowej oraz wpływem wilgotności względnej. Badania przeprowadzono zarówno w obecności syntetycznego powietrza, jak też wybranych lotnych zanieczyszczeń powietrza (chlor, amoniak oraz siarkowodór). Wszystkie pomiary przeprowadzono na przygotowanym stanowisku zawierającym matrycę czujników gazu, zaś do analizy danych wykorzystano środowisko Matlab, korzystając z dostępnych bibliotek oraz napisanych skryptów. Przedstawiono metodę kompensacji dryftu spowodowanego wpływem czynników środowiskowych, tzn. temperatury i wilgotności względnej polegającą na wykorzystaniu metody korekcji komponentów otrzymanych w wyniku analizy PCA. Metoda korekcji komponentów po raz pierwszy została zastosowana w przypadku kompensacji niestabilności spowodowanej wpływem czynników środowiskowych. Możliwość pominięcia wpływu wilgotności względnej zaprezentowano również przeprowadzając eksperyment polegający na wykorzystaniu dynamicznych pomiarów metodą *stop-flow* oraz kalibracji metodą PLS. Przedstawione wyniki potwierdziły możliwość redukcji błędu predykcji ditlenku azotu w przypadku zastosowania pomiarów dynamicznych reprezentacji gazu w postaci cech. Pomiary kalibracyjne i walidacyjne przeprowadzono przez okres trzech miesięcy, co jest rzadko spotykane w pracach związanych z czujnikami gazu. W rozprawie zaprezentowano również podejście umożliwiające predykcję stężenia amoniaku z pominięciem wpływu wilgotności względnej polegające na zastosowaniu pomiarów czujnika pracującego w trybie modulacji temperatury warstwy gazoczułej oraz wykorzystaniu nieliniowej regresji LS-SVM. Uzyskane wyniki również udowadniają drugą tezę pracy.

Do oryginalnych osiągnięć Autora rozprawy należy zaliczyć:

- analiza odpowiedzi czujnika elektrokatalitycznego na obecność amoniaku, ditlenku azotu, siarkowodoru oraz ditlenku siarki przeprowadzona w celu detekcji tych związków z wykorzystaniem metod:
 - PCA, k -NN, LDA, SVM, ANN,
- zaproponowanie metody redukcji wymiaru wektora wejściowego dla metod klasyfikacji zawierającego wartości prądu stanowiące odpowiedź czujnika elektrokatalitycznego opartej na wykorzystaniu macierzy ładunków PCA,
- zaproponowanie metody redukcji wymiaru wektora wejściowego dla metod

klasyfikacji zawierającego wartości czynników głównych uzyskanych metodą PCA, jak również zawierającego cechy stanowiące reprezentację gazu, wyznaczone z krzywej woltamperometrycznej,

- zastosowanie metody korekcji komponentów w celu zmniejszenia wpływu niestabilności odpowiedzi czujników rezystancyjnych spowodowanych wpływem temperatury (na podstawie danych pochodzących z pomiarów statycznych matrycy czujników w obecności syntetycznego powietrza) oraz wilgotności względnej (na podstawie pomiarów statycznych matrycy czujników w obecności syntetycznego powietrza oraz siarkowodoru, amoniaku oraz chloru),
- analiza porównawcza zdolności do predykcji stężenia ditlenku azotu, z pominięciem wpływu wilgotności względnej, modeli regresji PLS wykonanych w oparciu na pomiarach statycznych, dynamicznych oraz reprezentacji gazu w postaci cech dla danych pochodzących z pomiarów długoterminowych,
- zaproponowanie metody wyznaczania cech z ciągłych pomiarów czujnika rezystancyjnego z modulacją temperatury warstwy gazoczułej polegającej na wykorzystaniu okna czasowego oraz zaproponowanie modelu kalibracyjnego wykorzystującego nieliniową regresję LS-SVM, umożliwiającą predykcję stężenia amoniaku z pominięciem wpływu wilgotności względnej.

Udokumentowanym efektem prac badawczych, w których przedstawiono wyniki uzyskane na poszczególnych etapach pracy nad rozprawą, jest autorstwo lub współautorstwo osiemnastu artykułów naukowych oraz dziewięć wystąpień konferencyjnych, w tym na międzynarodowych konferencjach naukowych. Szczegółowy wykaz dorobku publikacyjnego zamieszczono w dodatku *Dorobek naukowy mgr inż. Pawła Kalinowskiego*.

BIBLIOGRAFIA

- [1] K. Persaud and G. Dodd, "Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose," *Nature*, vol. 299, no. 5881, pp. 352–355, Sep. 1982.
- [2] F. Röck, N. Barsan, and U. Weimar, "Electronic Nose: Current Status and Future Trends," *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 2, pp. 705–725, Feb. 2008.
- [3] A. Hierlemann and R. Gutierrez-Osuna, "Higher-Order Chemical Sensing," *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 2, pp. 563–613, 2008.
- [4] T. C. Pearce, S. S. Schiffman, H. T. Nagle, and J. W. Gardner, *Handbook of Machine Olfaction*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
- [5] C. Bushdid, M. O. Magnasco, L. B. Vosshall, and A. Keller, "Humans Can Discriminate More than 1 Trillion Olfactory Stimuli," *Science (80-.)*, vol. 343, no. 6177, pp. 1370–1372, Mar. 2014.
- [6] M. H. Hammond, K. J. Johnson, S. L. Rose-Pehrsson, J. Ziegler, H. Walker, K. Caudy, D. Gary, and D. Tillett, "A novel chemical detector using cermet sensors and pattern recognition methods for toxic industrial chemicals," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 116, pp. 135–144, 2006.
- [7] Z. Bielecki, J. Janucki, A. Kawalec, J. Mikołajczyk, N. Pałka, M. Pasternak, T. Pustelny, T. Stacewicz, and J. Wojtas, "Sensors and Systems for the Detection of Explosive Devices - An Overview," *Metrol. Meas. Syst.*, vol. 19, no. 1, pp. 537–547, Jan. 2012.
- [8] M. Peris and L. Escuder-Gilabert, "A 21st century technique for food control: Electronic noses," *Anal. Chim. Acta*, vol. 638, pp. 1–15, 2009.
- [9] Z. Haddi, H. Alami, N. El Bari, M. Tounsi, H. Barhoumi, a. Maaref, N. Jaffrezic-Renault, and B. Bouchikhi, "Electronic nose and tongue combination for improved classification of Moroccan virgin olive oil profiles," *Food Res. Int.*, vol. 54, pp. 1488–1498, 2013.
- [10] L. Torri, P. Migliorini, and G. Masoero, "Sensory test vs. electronic nose and/or image analysis of whole bread produced with old and modern wheat varieties adjuvanted by means of the mycorrhizal factor," *Food Res. Int.*, vol. 54, no. 2, pp. 1400–1408, 2013.
- [11] A. Loutfi, S. Coradeschi, G. K. Mani, P. Shankar, and J. B. B. Rayappan, "Electronic noses for food quality: A review," *J. Food Eng.*, vol. 144, pp. 103–111, Jan. 2015.
- [12] K. E. Kramer, S. L. Rose-Pehrsson, M. H. Hammond, D. Tillett, and H. H. Streckert, "Detection and classification of gaseous sulfur compounds by solid electrolyte cyclic voltammetry of cermet sensor array," *Anal. Chim. Acta*, vol. 584, pp. 78–88, 2007.
- [13] K. Brudzewski, S. Osowski, and W. Pawłowski, "Metal oxide sensor arrays for detection of explosives at sub-parts-per million concentration levels by the differential electronic nose," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 161, no. 1, pp. 528–533, 2012.
- [14] S. J. Patil, N. Duragkar, and V. R. Rao, "An ultra-sensitive piezoresistive polymer nano-composite microcantilever sensor electronic nose platform for explosive vapor detection," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 192, pp. 444–451, 2014.
- [15] L. Capelli, S. Sironi, and R. Del Rosso, "Electronic Noses for Environmental Monitoring Applications," *Sensors*, vol. 14, no. 11, pp. 19979–20007, Oct. 2014.
- [16] W. Bourgeois, A.-C. Romain, J. Nicolas, and R. M. Stuetz, "The use of sensor arrays for environmental monitoring: interests and limitations," *J. Environ. Monit.*, vol. 5, no. 6, p. 852, 2003.
- [17] G. Hanrahan, D. G. Patil, and J. Wang, "Electrochemical sensors for environmental

- monitoring: design, development and applications.," *J. Environ. Monit.*, vol. 6, pp. 657–664, 2004.
- [18] D. Hodgins, "The development of an electronic 'nose' for industrial and environmental applications," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 27, pp. 255–258, 1995.
- [19] M. N. Abbas, G. a. Moustafa, and W. Gopel, "Multicomponent analysis of some environmentally important gases using semiconductor tin oxide sensors," *Anal. Chim. Acta*, vol. 431, no. x, pp. 181–194, 2001.
- [20] Z. Al Barakeh, P. Breuil, N. Redon, C. Pijolat, N. Locoge, and J.-P. Viricelle, "Development of a normalized multi-sensors system for low cost on-line atmospheric pollution detection," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 241, pp. 1235–1243, Mar. 2017.
- [21] A. D'Amico, C. Di Natale, R. Paolesse, A. Macagnano, E. Martinelli, G. Pennazza, M. Santonico, M. Bernabei, C. Roscioni, G. Galluccio, R. Bono, E. F. Agrò, and S. Rullo, "Olfactory systems for medical applications," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 130, pp. 458–465, 2008.
- [22] K. De Heer, M. P. Van Der Schee, K. Zwinderman, I. a H. Van Den Berk, C. E. Visser, R. Van Oers, and P. J. Sterk, "Electronic nose technology for detection of invasive pulmonary aspergillosis in prolonged chemotherapy-induced neutropenia: A proof-of-principle study," *J. Clin. Microbiol.*, vol. 51, no. 5, pp. 1490–1495, 2013.
- [23] G. Pennazza, M. Santonico, and a. Finazzi Agrò, "Narrowing the gap between breathprinting and disease diagnosis, a sensor perspective," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 179, pp. 270–275, 2013.
- [24] D. Guo, D. Zhang, N. Li, L. Zhang, and J. Yang, "A novel breath analysis system based on electronic olfaction.," *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, vol. 57, pp. 1–11, 2010.
- [25] N. Fens, a. C. Roldaan, M. P. van der Schee, R. J. Boksem, a. H. Zwinderman, E. H. Bel, and P. J. Sterk, "External validation of exhaled breath profiling using an electronic nose in the discrimination of asthma with fixed airways obstruction and chronic obstructive pulmonary disease," *Clin. Exp. Allergy*, vol. 41, pp. 1371–1378, 2011.
- [26] N. Queralto, A. N. Berliner, B. Goldsmith, R. Martino, P. Rhodes, and S. H. Lim, "Detecting cancer by breath volatile organic compound analysis: a review of array-based sensors.," *J. Breath Res.*, vol. 8, p. 27112, 2014.
- [27] J. B. Yu, H. G. Byun, M. S. So, and J. S. Huh, "Analysis of diabetic patient's breath with conducting polymer sensor array," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 108, pp. 305–308, 2005.
- [28] J. W. Gardner, H. W. Shin, and E. L. Hines, "An electronic nose system to diagnose illness," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 70, no. 1–3, pp. 19–24, Nov. 2000.
- [29] P. Boeker, "On 'Electronic Nose' methodology," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 204, pp. 2–17, Dec. 2014.
- [30] G. Korotcenkov and B. K. Cho, "Metal oxide composites in conductometric gas sensors: achievements and challenges," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 244, pp. 182–210, 2016.
- [31] G. Korotcenkov and B. K. Cho, "Instability of metal oxide-based conductometric gas sensors and approaches to stability improvement (short survey)," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 156, no. 2, pp. 527–538, Aug. 2011.
- [32] P. Kalinowski, Ł. Woźniak, G. Jasiński, and P. Jasiński, "Extraction and evaluation of gas-flow-dependent features from dynamic measurements of gas sensors array," *Proc. SPIE*, vol. 101610, p. 101610M, Nov. 2016.
- [33] A. Hulanicki, S. Glab, and F. Ingman, "Chemical sensors: definitions and classification," *Pure Appl. Chem.*, vol. 63, no. 9, pp. 1247–1250, Jan. 1991.

- [34] P. Gründler, *Chemical Sensors*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [35] Z. Brzózka and W. Wróblewski, *Sensory chemiczne*. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 1999.
- [36] A. Szczurek, *Pomiary lotnych związków organicznych rezystancyjnymi czujnikami gazów*. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2006.
- [37] “Figaro USA, Inc.,” 2017. [Online]. Available: www.figarosensor.com.
- [38] R. J. B. Balaguru and B. G. Jeyaparakash, “Mimic of a Gas sensor , Metal Oxide Gas Sensing Mechanism , Factors Influencing the Sensor Performance and Role of nanomaterials based gas sensors,” *NPTTEL – Electrical & Electronics Engineering – Semiconductor Nanodevices Joint*, pp. 1–30.
- [39] N. Yamazoe and K. Shimano, “New perspectives of gas sensor technology,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 138, no. 1, pp. 100–107, Apr. 2009.
- [40] N. Sabaté, I. Gràcia, J. Santander, J. Cerdà, A. Vilà, J. R. Morante, and C. Cané, “Multisensor chip for gas concentration monitoring in a flowing gas mixture,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 107, no. 2, pp. 688–694, Jun. 2005.
- [41] A. Szczurek, M. Maciejewska, B. Flisowska-Wiercik, and Ł. Bodzój, “Application of a sensor system for determining the kind and quantity of two component VOC mixtures in air after the use of solvents,” *J. Environ. Monit.*, vol. 11, no. 11, p. 1942, 2009.
- [42] A. D. Wilson and M. Baietto, “Advances in Electronic-Nose Technologies Developed for Biomedical Applications,” *Sensors*, vol. 11, no. 12, pp. 1105–1176, Jan. 2011.
- [43] W. Jakubowski, *Przewodniki superjonowe: właściwości fizyczne i zastosowania*. Warszawa: WNT, 1988.
- [44] W. Bogusz and F. P. Krok, *Elektrolity stałe: właściwości elektryczne i sposoby ich pomiaru*. Warszawa: WNT, 1995.
- [45] V. Thangadurai and W. Weppner, “Recent progress in solid oxide and lithium ion conducting electrolytes research,” *Ionics (Kiel)*, vol. 12, no. 1, pp. 81–92, May 2006.
- [46] W. Weppner, “Advanced principles of sensors based on solid state ionics,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 15, no. 1, pp. 48–55, 1992.
- [47] J. Liu and W. Weppner, “Theta-Sensors: A new concept for advanced solid-state ionic gas sensors,” *Appl. Phys. A Solids Surfaces*, vol. 55, no. 3, pp. 250–257, Sep. 1992.
- [48] B. Y. Liaw, J. Liu, A. Menne, and W. Weppner, “Kinetic principles for new types of solid state ionic gas sensors,” *Solid State Ionics*, vol. 53, no. Part 1, pp. 18–23, 1992.
- [49] E. Steudel and W. Weppner, “Electrochemical gas detection based on dynamic measurements,” *Ionics (Kiel)*, vol. 2, no. 2, pp. 107–112, Mar. 1996.
- [50] W. Weppner, “Interfacial Processes of Ion Conducting Ceramic Materials for Advanced Chemical Sensors,” in *Advances in Electronic Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 26, Number 5*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., pp. 15–24.
- [51] M. Vogt, E. Shoemaker, and T. Turner, “A trainable cermet gas microsensor technology using cyclic voltammetry and neural networks,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 36, no. 1–3, pp. 370–376, Oct. 1996.
- [52] E. Shoemaker, “Cyclic voltammetry applied to an oxygen-ion-conducting solid electrolyte as an active electrocatalytic gas sensor,” *Solid State Ionics*, vol. 92, no. 3–4, pp. 285–292, Nov. 1996.
- [53] E. L. Shoemaker, M. C. Vogt, F. J. Dudek, and T. Turner, “Gas microsensors using cyclic voltammetry with a cermet electrochemical cell,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 42, no. 1, pp. 1–9, Jul. 1997.
- [54] E. L. Shoemaker, C.-U. Kim, and M. C. Vogt, “CO₂ sensing mechanisms of an

- electrocatalytic sensor based on a tungsten-stabilized bismuth oxide solid electrolyte and cyclic voltammetry measurement techniques,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 110, no. 1, pp. 89–100, Sep. 2005.
- [55] J. Burlachenko, I. Kruglenko, B. Snopok, and K. Persaud, “Sample handling for electronic nose technology: State of the art and future trends,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 82, pp. 222–236, Sep. 2016.
- [56] K. Brudzewski, S. Osowski, T. Markiewicz, and J. Ulaczyk, “Classification of gasoline with supplement of bio-products by means of an electronic nose and SVM neural network,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 113, no. 1, pp. 135–141, Jan. 2006.
- [57] S. Osowski and K. Siwek, “Mining Data of Noisy Signal Patterns in Recognition of Gasoline Bio-Based Additives using Electronic Nose,” *Metrol. Meas. Syst.*, vol. 24, no. 1, pp. 27–44, Jan. 2017.
- [58] G. Jasinski, A. Strzelczyk, and P. Kosciński, “Gas sampling system for matrix of semiconductor gas sensors,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 104, p. 12033, Jan. 2016.
- [59] M. Badura, “Oznaczanie lotnych związków organicznych półprzewodnikowymi czujnikami gazów w obecności interferentów,” rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska, 2014.
- [60] N. El Barbri, C. Duran, J. Brezmes, N. Cañellas, J. L. Ramírez, B. Bouchikhi, and E. Llobet, “Selectivity Enhancement in Multisensor Systems Using Flow Modulation Techniques,” *Sensors*, vol. 8, no. 11, pp. 7369–7379, Nov. 2008.
- [61] A. Ziyatdinov, J. Fonollosa, L. Fernández, A. Gutiérrez-Gálvez, S. Marco, and A. Perera, “Data set from gas sensor array under flow modulation,” 2015.
- [62] K. Brudzewski and J. Ulaczyk, “An effective method for analysis of dynamic electronic nose responses,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 140, no. 1, pp. 43–50, 2009.
- [63] M. Mamat and S. A. Samad, “The repeatability and discrimination study of electronic nose features,” in *TENCON 2011 - 2011 IEEE Region 10 Conference*, 2011, pp. 1185–1188.
- [64] E. Martinelli, M. Santonico, G. Pennazza, R. Paolesse, A. D’Amico, and C. Di Natale, “Short time gas delivery pattern improves long-term sensor reproducibility,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 156, no. 2, pp. 753–759, 2011.
- [65] M. Maciejewska, A. Szczurek, L. Bodzój, and B. Flisowska-Wiercik, “Sensor array and stop-flow mode applied to discrimination and quantification of gas mixtures,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 150, no. 1, pp. 93–98, Sep. 2010.
- [66] A. Szczurek, M. Maciejewska, B. Flisowska-Wiercik, and L. Bodzój, “The stop-flow mode of operation applied to a single chemiresistor,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 148, no. 2, pp. 522–530, Jul. 2010.
- [67] M. Maciejewska, A. Szczurek, and Ł. Ochromowicz, “The characteristics of a ‘stop-flow’ mode of sensor array operation using data with the best classification performance,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 141, no. 2, pp. 417–423, Sep. 2009.
- [68] T. Pisarkiewicz, *Mikrosensory gazów*. Kraków: Uczelniane Wydawnictwa Naukowo - Dydaktyczne, 2007.
- [69] A. Szczurek and M. Maciejewski, “Gas Sensor Array with Broad Applicability,” in *Sensor Array*, InTech, 2012, pp. 81–108.
- [70] M. Maciejewska, *Analiza danych w czujnikowych pomiarach zanieczyszczeń powietrza*. Wrocław: Oficyna Wydawicza Politechniki Wrocławskiej, 2012.
- [71] A. Lee, “Temperature modulation in semiconductor gas sensing,” *Sensors Actuators B*

- Chem.*, vol. 60, no. 1, pp. 35–42, Nov. 1999.
- [72] R. Gutierrez-Osuna, A. Gutierrez-Galvez, and N. Powar, “Transient response analysis for temperature-modulated chemoresistors,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 93, no. 1–3, pp. 57–66, Aug. 2003.
- [73] J. R. Huang, C. P. Gu, F. L. Meng, M. Q. Li, and J. H. Liu, “Detection of volatile organic compounds by using a single temperature - modulated SnO₂ gas sensor and artificial neural network,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 16, no. 3, p. 701, 2007.
- [74] W. Maziarz, P. Potempa, A. Sutor, and T. Pisarkiewicz, “Dynamic response of a semiconductor gas sensor analysed with the help of fuzzy logic,” *Thin Solid Films*, vol. 436, no. 1, pp. 127–131, Jul. 2003.
- [75] E. Llobet, J. Brezmes, X. Vilanova, L. Fondevila, and X. Correig, “Quantitative vapor analysis using the transient response of non-selective thick-film tin oxide gas sensors,” in *Proceedings of International Solid State Sensors and Actuators Conference (Transducers '97)*, 1997, vol. 2, pp. 971–974.
- [76] E. Llobet, X. Vilanova, J. Brezmes, J. E. Sueiras, and X. Correig, “Transient response of thick-film tin oxide gas-sensors to multicomponent gas mixtures,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 47, no. 1–3, pp. 104–112, Apr. 1998.
- [77] A. Vergara, E. Llobet, E. Martinelli, C. Di Natale, A. D’Amico, and X. Correig, “Feature extraction of metal oxide gas sensors using dynamic moments,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 122, no. 1, pp. 219–226, Mar. 2007.
- [78] E. Martinelli, D. Polese, A. Catini, A. D’Amico, and C. Di Natale, “Self-adapted temperature modulation in metal-oxide semiconductor gas sensors,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 161, no. 1, pp. 534–541, 2012.
- [79] Ł. Woźniak, P. Kalinowski, G. Jasiński, and P. Jasiński, “Determination of chlorine concentration using single temperature modulated semiconductor gas sensor,” *Proc. SPIE*, vol. 10161, p. 101610U, Nov. 2016.
- [80] M. Kotarski and J. Smulko, “Noise measurement setups for fluctuations enhanced gas sensing,” *Metrol. Meas. Syst.*, vol. XVI, no. 3, pp. 457–464, 2009.
- [81] R. Macku, J. Smulko, P. Koktavy, M. Trawka, and P. Sedlak, “Analytical fluctuation enhanced sensing by resistive gas sensors,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 213, pp. 390–396, 2015.
- [82] P. Jasiński, “Opracowanie metody pomiaru stężeń gazów za pomocą czujnika elektrochemicznego ze stałym elektrolitem,” rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, 2000.
- [83] G. Jasiński, “Czujniki gazów toksycznych na bazie elektrolitów stałych modelowanie i optymalizacja konstrukcji,” rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, 2008.
- [84] A. Strzelczyk, “Modyfikacja i optymalizacja konstrukcji elektrochemicznych czujników gazów toksycznych,” rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, 2017.
- [85] G. Jasinski, P. Jasinski, B. Chachulski, and A. Nowakowski, “Electrocatalytic gas sensors based on Nasicon and Lisicon,” *Mater. Sci. Pol.*, vol. 24, no. 1, 2006.
- [86] G. Jasinski, P. Jasinski, B. Chachulski, and A. Nowakowski, “Lisicon solid electrolyte electrocatalytic gas sensor,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 12 SPEC. ISS., pp. 2969–2972, 2005.
- [87] G. Jasinski, P. Jasinski, A. Nowakowski, and B. Chachulski, “Properties of a lithium solid electrolyte gas sensor based on reaction kinetics,” *Meas. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 1, pp. 17–21, Jan. 2006.
- [88] P. Jasinski, A. Nowakowski, H. Teterycz, and K. Wisniewski, “Thick film sensor based on NASICON for gas mixture detection,” *Ionics (Kiel)*, vol. 5, no. 1–2, pp. 64–69,

- 1999.
- [89] P. Jasinski and A. Nowakowski, "Simultaneous detection of sulphur dioxide and nitrogen dioxide by nasicon sensor with platinum electrodes," *Ionics (Kiel)*, vol. 6, no. 3–4, pp. 230–234, 2000.
- [90] G. Jasinski and P. Jasinski, "Solid electrolyte gas sensors based on cyclic voltammetry with one active electrode," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 18, no. 21, p. 212007, Oct. 2011.
- [91] P. Kalinowski, A. Strzelczyk, L. Wozniak, G. Jasinski, and P. Jasinski, "Determination of toxic gases based on the responses of a single electrocatalytic sensor and pattern recognition techniques," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 2, p. 25101, Feb. 2014.
- [92] M. Hammond, S. Rosepeherson, D. Gottuk, J. Lynch, D. Tillett and H. Streckert, "Cermet microsensors for fire detection," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 130, no. 1, pp. 240–248, Mar. 2008.
- [93] F. Winquist, P. Wide, and I. Lundström, "An electronic tongue based on voltammetry," *Anal. Chim. Acta*, vol. 357, no. 1–2, pp. 21–31, Dec. 1997.
- [94] T. Artursson, T. Ekloev, I. Lundstroem, P. Martensson, M. Sjoestroem, and M. Holmberg, "Drift correction for gas sensors using multivariate methods," *J. Chemom.*, vol. 14, no. 5–6, pp. 711–723, Sep. 2000.
- [95] I. Sulim, "Dryft sygnału w czujnikach gazu - przyczyny i metody kompensacji," praca magisterska, Politechnika Gdańska, 2016.
- [96] G. Korotcenkov, "The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 61, no. 1–6, pp. 1–39, May 2008.
- [97] G. Korotcenkov, V. Brinzari, M. Ivanov, A. Cerneavschi, J. Rodriguez, A. Cirera, A. Cornet, and J. Morante, "Structural stability of indium oxide films deposited by spray pyrolysis during thermal annealing," *Thin Solid Films*, vol. 479, no. 1–2, pp. 38–51, May 2005.
- [98] N. Barsan and U. Weimar, "Conduction model of metal oxide gas sensors," *J. Electroceramics*, vol. 7, no. 3, pp. 143–167, 2001.
- [99] F. Hossein-Babaei and V. Ghafarinia, "Compensation for the drift-like terms caused by environmental fluctuations in the responses of chemoresistive gas sensors," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 143, no. 2, pp. 641–648, Jan. 2010.
- [100] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. R. Stetter, I. Blinov, and V. Blaja, "The nature of processes controlling the kinetics of indium oxide-based thin film gas sensor response," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 128, no. 1, pp. 51–63, Dec. 2007.
- [101] G. Korotcenkov, M. Ivanov, I. Blinov, and J. R. Stetter, "Kinetics of indium oxide-based thin film gas sensor response: The role of 'redox' and adsorption/desorption processes in gas sensing effects," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 7–8, pp. 3987–3996, Feb. 2007.
- [102] G. Korotcenkov, I. Blinov, V. Brinzari, and J. R. Stetter, "Effect of air humidity on gas response of SnO₂ thin film ozone sensors," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 122, no. 2, pp. 519–526, Mar. 2007.
- [103] R. Ionescu, A. Vancu, and A. Tomescu, "Time-dependent humidity calibration for drift corrections in electronic noses equipped with SnO₂ gas sensors," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 69, no. 3, pp. 283–286, Oct. 2000.
- [104] R. Ionescu, "Ageing and p-type conduction in SnO₂ gas sensors," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 58, no. 1–3, pp. 375–379, Sep. 1999.
- [105] Y. Ozaki, S. Suzuki, M. Morimitsu, and M. Matsunaga, "Enhanced long-term stability

- of SnO₂ -based CO gas sensors modified by sulfuric acid treatment,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 62, pp. 220–225, 2000.
- [106] E. Traversa, G. Gnappi, A. Montenero, and G. Gusmano, “Ceramic thin films by sol-gel processing as novel materials for integrated humidity sensors,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 31, no. 1–2, pp. 59–70, Feb. 1996.
- [107] E. D. Skouras, V. N. Burganos, and A. C. Payatakes, “Simulation of gas diffusion and sorption in nanoceramic semiconductors,” *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 18, pp. 9244–9253, May 1999.
- [108] G. Korotcenkov, “Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 107, no. 1, pp. 209–232, May 2005.
- [109] S. R. Morrison, “Mechanism of semiconductor gas sensor operation,” *Sensors and Actuators*, vol. 11, no. 3, pp. 283–287, 1987.
- [110] M. Schweizer-Berberich, S. Strathmann, W. Göpel, R. Sharma, and A. Peyre-Lavigne, “Filters for tin dioxide CO gas sensors to pass the UL2034 standard,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 66, no. 1–3, pp. 34–36, Jul. 2000.
- [111] S. Kitsukawa, H. Nakagawa, K. Fukuda, S. Asakura, S. Takahashi, and T. Shigemori, “The interference elimination for gas sensor by catalyst filters,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 65, no. 1–3, pp. 120–121, Jun. 2000.
- [112] U. Hoefler, J. Frank, and M. Fleischer, “High temperature Ga₂O₃-gas sensors and SnO₂-gas sensors: a comparison,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 78, no. 1–3, pp. 6–11, Aug. 2001.
- [113] P. Dufresne, “Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 322, no. SUPPL., pp. 67–75, Apr. 2007.
- [114] O. Wurzinger and G. Reinhardt, “CO-sensing properties of doped SnO₂ sensors in H₂-rich gases,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 103, no. 1–2, pp. 104–110, 2004.
- [115] M. Holmberg, F. a. M. Davide, C. Di Natale, A. D’Amico, F. Winqvist, and I. Lundström, “Drift counteraction in odour recognition applications: lifelong calibration method,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 42, no. 3, pp. 185–194, Aug. 1997.
- [116] H. Liu and Z. Tang, “Metal oxide gas sensor drift compensation using a dynamic classifier ensemble based on fitting,” *Sensors (Basel)*, vol. 13, pp. 9160–9173, 2013.
- [117] Q. Liu, X. Li, M. Ye, S. S. Ge, and X. Du, “Drift compensation for electronic nose by semi-supervised domain adaption,” *IEEE Sens. J.*, vol. 14, no. 3, pp. 657–665, 2014.
- [118] A. Ziyatdinov, S. Marco, A. Chaudry, K. Persaud, P. Caminal, and A. Perera, “Drift compensation of gas sensor array data by common principal component analysis,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 146, no. 2, pp. 460–465, Apr. 2010.
- [119] J.-E. Haugen, O. Tomic, and K. Kvaal, “A calibration method for handling the temporal drift of solid state gas-sensors,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 407, no. 1–2, pp. 23–39, Feb. 2000.
- [120] N. Yamazoe, “Toward innovations of gas sensor technology,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 108, no. 1–2, pp. 2–14, Jul. 2005.
- [121] D. Hand, H. Mannila, and P. Smyth, *Eksploracja danych*. Warszawa: WNT, 2005.
- [122] D. T. Larose, *Odkrywanie wiedzy z danych*. Warszawa: Wyd. Nauk. PWN, 2006.
- [123] R. Gutierrez-Osuna, “Pattern analysis for machine olfaction: a review,” *IEEE Sens. J.*, vol. 2, no. 3, pp. 189–202, Jun. 2002.
- [124] A. Bermak, S. B. Belhouari, M. Shi, and D. Martinez, “Pattern Recognition Techniques for Odor Discrimination in Gas Sensor Array,” in *The Encyclopedia of Sensors*, vol. X, 2005, pp. 1–17.

- [125] S. M. Scott, D. James, and Z. Ali, "Data analysis for electronic nose systems," *Microchimica Acta*, vol. 156, no. 3–4, pp. 183–207, 2006.
- [126] E. Ardanowska, P. Kalinowski, Ł. Woźniak, G. Jasiński, and P. Jasiński, "Real-time gas recognition system based on the gas sensor array responses and portable computer Raspberry PI," *Elektron. Konstr. Technol. Zastos.*, vol. Vol. 55, n, pp. 16–18, 2014.
- [127] I. Stanimirova, M. Daszykowski, and B. Walczak, "Metody uczenia z nadzorem - kalibracja, dyskryminacja i klasyfikacja," in *Chemometria w analityce*, 2008, pp. 1–60.
- [128] M. Daszykowski and B. Walczak, "Analiza czynników głównych i inne metody eksploracji danych," in *Chemometria w analityce*, 2008, pp. 1–47.
- [129] K. a. Ngo, P. Lauque, and K. Aguir, "High performance of a gas identification system using sensor array and temperature modulation," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 124, pp. 209–216, 2007.
- [130] P. Kalinowski, Ł. Woźniak, A. Strzelczyk, P. Jasinski, and G. Jasinski, "Efficiency of Linear and Non-Linear Classifiers for Gas Identification from Electrocatalytic Gas Sensor," *Metrol. Meas. Syst.*, vol. 20, no. 3, p. 501, Jan. 2013.
- [131] C. Di Natale, E. Martinelli, and A. D'Amico, "Pre-processing and pattern recognition methods for artificial olfaction systems: a review," *Metrol. Meas. Syst.*, vol. Vol. 12, n, pp. 3–25, 2005.
- [132] M. Palit, B. Tudu, N. Bhattacharyya, A. Dutta, P. K. Dutta, A. Jana, R. Bandyopadhyay, and A. Chatterjee, "Comparison of multivariate preprocessing techniques as applied to electronic tongue based pattern classification for black tea," *Anal. Chim. Acta*, vol. 675, no. 1, pp. 8–15, Aug. 2010.
- [133] A. Ben-Hur and J. Weston, "A User's Guide to Support Vector Machines," in *Data Mining Techniques for the Life Sciences*, O. Carugo and F. Eisenhaber, Eds. Totowa, NJ: Humana Press, 2010, pp. 223–239.
- [134] O. Helli, M. Siadat, and M. Lumbreras, "Qualitative and quantitative identification of H₂S/NO₂ gaseous components in different reference atmospheres using a metal oxide sensor array," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 103, no. 1–2, pp. 403–408, Sep. 2004.
- [135] S. Roussel, G. Forsberg, V. Steinmetz, P. Grenier, and V. Bellon-Maurel, "Optimisation of electronic nose measurements. Part I: Methodology of output feature selection," *J. Food Eng.*, vol. 37, no. 2, pp. 207–222, Aug. 1998.
- [136] M. Pardo and G. Sberveglieri, "Comparing the performance of different features in sensor arrays," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 123, no. 1, pp. 437–443, Apr. 2007.
- [137] R. Klingvall, I. Lundström, and M. Eriksson, "Robust gas detection at sub ppm concentrations," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 160, no. 1, pp. 571–579, Dec. 2011.
- [138] E. Phaisangittisagul, H. T. Nagle, and V. Areekul, "Intelligent method for sensor subset selection for machine olfaction," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 145, no. 1, pp. 507–515, Mar. 2010.
- [139] S. Wold, K. Esbensen, and P. Geladi, "Principal component analysis," *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 2, no. 1–3, pp. 37–52, Aug. 1987.
- [140] A. Hyvärinen, J. Hurri, and P. O. Hoyer, "Independent Component Analysis," in *Natural Image Statistics: A Probabilistic Approach to Early Computational Vision*, London: Springer London, 2009, pp. 151–175.
- [141] C. Di Natale, E. Martinelli, and A. D'Amico, "Counteraction of environmental disturbances of electronic nose data by independent component analysis," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 82, no. 2–3, pp. 158–165, Feb. 2002.
- [142] R. M. Negri and S. Reich, "Identification of pollutant gases and its concentrations with a multisensor array," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 75, no. 3, pp. 172–178, May

- 2001.
- [143] J. W. Gardner and P. N. Bartlett, "Performance definition and standardization of electronic noses," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 33, no. 1–3, pp. 60–67, Jul. 1996.
- [144] J. W. Gardner, "Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern recognition Part 1. Principal component and cluster analysis," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 4, no. 1–2, pp. 109–115, May 1991.
- [145] O. Gualdrón, E. Llobet, J. Brezmes, X. Vilanova, and X. Correig, "Coupling fast variable selection methods to neural network-based classifiers: Application to multisensor systems," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 114, no. 1, pp. 522–529, Mar. 2006.
- [146] T. Eklöv, P. Mårtensson, and I. Lundström, "Selection of variables for interpreting multivariate gas sensor data," *Anal. Chim. Acta*, vol. 381, no. 2–3, pp. 221–232, Feb. 1999.
- [147] R. Polikar, R. Shinar, L. Udpa, and M. D. Porter, "Artificial intelligence methods for selection of an optimized sensor array for identification of volatile organic compounds," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 80, no. 3, pp. 243–254, Dec. 2001.
- [148] A. Perera, T. Sundic, A. Pardo, R. Gutierrez-Osuna, and S. Marco, "A portable electronic nose based on embedded PC technology and GNU/Linux: hardware, software and applications," *IEEE Sens. J.*, vol. 2, no. 3, pp. 235–246, Jun. 2002.
- [149] J. M. Gutiérrez, Z. Haddi, A. Amari, B. Bouchikhi, A. Mimendia, X. Cetó, and M. del Valle, "Hybrid electronic tongue based on multisensor data fusion for discrimination of beers," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 177, pp. 989–996, Feb. 2013.
- [150] H. Yu, J. Wang, H. Xiao, and M. Liu, "Quality grade identification of green tea using the eigenvalues of PCA based on the E-nose signals," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 140, no. 2, pp. 378–382, Jul. 2009.
- [151] S. Wold, M. Sjöström, and L. Eriksson, "PLS-regression: A basic tool of chemometrics," in *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2001, vol. 58, no. 2, pp. 109–130.
- [152] L. Mutihac and R. Mutihac, "Mining in chemometrics," *Anal. Chim. Acta*, vol. 612, no. 1, pp. 1–18, Mar. 2008.
- [153] A. Szczurek, M. Maciejewska, L. Bodzój, and B. Flisowska-Wiercik, "A Concept of a Sensor System for Determining Composition of Organic Solvents," *IEEE Sens. J.*, vol. 10, no. 5, pp. 924–933, May 2010.
- [154] D. Then, A. Vidic, and C. Ziegler, "A highly sensitive self-oscillating cantilever array for the quantitative and qualitative analysis of organic vapor mixtures," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 117, no. 1, pp. 1–9, Sep. 2006.
- [155] J. H. Sohn, M. Dunlop, N. Hudson, T. Il Kim, and Y. H. Yoo, "Non-specific conducting polymer-based array capable of monitoring odour emissions from a biofiltration system in a piggery building," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 135, no. 2, pp. 455–464, Jan. 2009.
- [156] V. N. Vapnik, *The Nature of Statistical Learning Theory*. New York, NY, USA: Springer-Verlag New York, Inc., 1995.
- [157] C. Distanto, N. Ancona, and P. Siciliano, "Support vector machines for olfactory signals recognition," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 88, no. 1, pp. 30–39, Jan. 2003.
- [158] R. Kumar, A. P. Bhondekar, R. Kaur, S. Vig, A. Sharma, and P. Kapur, "A simple electronic tongue," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 171–172, pp. 1046–1053, Aug. 2012.
- [159] K. Brudzewski, "Classification of milk by means of an electronic nose and SVM neural

- network,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 98, no. 2–3, pp. 291–298, Mar. 2004.
- [160] M. Pardo and G. Sberveglieri, “Classification of electronic nose data with support vector machines,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 107, no. 2, pp. 730–737, Jun. 2005.
- [161] E. Ardanowska, “Metody sztucznej inteligencji w analizie odpowiedzi matryc czujników gazu,” praca inżynierska, Politechnika Gdańska, 2012.
- [162] P. Kalinowski, E. Ardanowska, A. Strzelczyk, and G. Jasiński, “Toxic gases identification using electrocatalytic sensor response and artificial neural network,” in *ICT Young 2013*, 2013, pp. 159–190.
- [163] P. Kalinowski, Ł. Woźniak, M. Stachowiak, G. Jasiński, and P. Jasiński, “Features extraction from the electrocatalytic gas sensor responses,” *Proc. SPIE*, vol. 10161, p. 101610N, 2016.
- [164] S. K. Schreyer and S. R. Mikkelsen, “Chemometric analysis of square wave voltammograms for classification and quantitation of untreated beverage samples,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 71, no. 1–2, pp. 147–153, Nov. 2000.
- [165] C. A. Nunes, M. P. Freitas, A. C. M. Pinheiro, and S. C. Bastos, “Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 23, no. 11, pp. 2003–2010, Nov. 2012.
- [166] C.-C. Chang and C.-J. Lin, “LIBSVM,” *ACM Trans. Intell. Syst. Technol.*, vol. 2, no. 3, pp. 1–27, Apr. 2011.
- [167] K. De Brabanter, P. Karsmakers, F. Ojeda, C. Alzate, J. De Brabanter, K. Pelckmans, B. De Moor, J. Vandewalle, and J. A. K. Suykens, “LS-SVMLab Toolbox User ’ s Guide,” *Pattern Recognit. Lett.*, vol. 3, no. February, pp. 179–202, 2003.
- [168] P. Kalinowski, G. Jasiński, and P. Jasiński, “Stabilność odpowiedzi półprzewodnikowych czujników gazu w zmiennych warunkach środowiskowych: badania długoterminowe oraz korekcja dryftu,” *Elektron. Konstr. Technol. Zastos.*, vol. Vol. 55, n, pp. 119–121, 2014.
- [169] P. Kalinowski, K. Murawska, K. Koc, G. Jasiński, and P. Jasiński, “A calibration model for gas sensor array in varying environmental conditions,” *Elektron. Konstr. Technol. Zastos.*, vol. 1, no. 3, pp. 45–47, Mar. 2015.
- [170] P. Kalinowski, Ł. Woźniak, G. Jasiński, and P. Jasiński, “Time Window Based Features Extraction From Temperature Modulated Gas Sensors for Prediction of Ammonia Concentration,” *IEEE Xplore*.
- [171] P. Shankar, J. Bosco, and B. Rayappan, “Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere , type of semiconductor and gases - A review *ScienceJet*,” *Sci. Jet*, vol. 4, p. 126, 2015.

Dodatek – Dorobek naukowy mgr inż. Pawła Kalinowskiego

Publikacje w czasopismach wyróżnionych w JCR

1. **P. Kalinowski**, Ł. Woźniak, A. Strzelczyk, P. Jasiński, G. Jasiński, Efficiency of linear and non-linear classifiers for gas identification from electrocatalytic gas sensor, *Metrology and Measurement Systems* 20 (3), 501-512 (2013).
2. **P. Kalinowski**, A. Strzelczyk, L. Wozniak, G. Jasinski, P. Jasinski, Determination of toxic gases based on the responses of a single electrocatalytic sensor and pattern recognition techniques, *Measurement Science and Technology* 25 (2), 025101 (7pp) (2014).

Publikacje w czasopismach wyróżnionych w JCR poddawane w chwili obecnej procesowi recenzji

3. **P. Kalinowski**, Ł. Woźniak, I. Sulim, G. Jasiński, P. Jasiński, Stability of TGS sensors for prediction of nitrogen dioxide concentration in the presence of humidity variation, *Journal of Sensors*

Publikacje w czasopismach z listy B MNiSW

4. **P. Kalinowski**, G. Jasiński, Identyfikacja lotnych związków na podstawie odpowiedzi matryc czujników gazu, *Zeszyty Naukowe Wydziału Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej (Gdańsk University of Technology Faculty of ETI annals)* 20, 103-111 (2012).
5. E. Ardanowska, **P. Kalinowski**, Ł. Woźniak, G. Jasiński, P. Jasiński, Real-time gas recognition system based on the gas sensor array responses and portable computer Raspberry PI, *Elektronika - Konstrukcje, Technologie, Zastosowania* 2014-1 (2014).
6. **P. Kalinowski**, G. Jasiński, P. Jasiński, Stabilność odpowiedzi półprzewodnikowych czujników gazu w zmiennych warunkach środowiskowych - badania długoterminowe oraz korekcja dryftu, *Elektronika: konstrukcje, technologie, zastosowania* 2014-9, 119-122 (2014).
7. **P. Kalinowski**, K. Sturgulewska, K. Koc, P. Jasiński, G. Jasiński, A calibration model for gas sensor array in varying environmental conditions, *Elektronika - konstrukcje, technologie, zastosowania* 2015-3, 43-45 (2015)

Publikacje w materiałach konferencyjnych indeksowanych w Web of Science

8. **P. Kalinowski**, Ł. Woźniak, G. Jasiński, P. Jasiński, Extraction and evaluation of gas-flow-dependent features from dynamic measurements of gas sensors array, *Proc. SPIE 10161, 14th International Conference on Optical and Electronic Sensors*, (2016).
9. **P. Kalinowski**, Ł. Woźniak, M. Stachowiak, G. Jasiński, P. Jasiński, Features extraction from electrocatalytic gas sensor responses, *Proc. SPIE 10161, 14th International Conference on Optical and Electronic Sensors*, (2016).
10. Ł. Woźniak, **P. Kalinowski**, G. Jasiński, P. Jasiński, Determination of chlorine concentration using single temperature modulated semiconductor gas sensor, *Proc. SPIE 10161, 14th International Conference on Optical and Electronic Sensors*, (2016).
11. G. Jasiński, **P. Kalinowski**, Ł. Woźniak, An electronic nose for quantitative determination

- of gas concentrations, Proc. SPIE 10161, 14th International Conference on Optical and Electronic Sensors, (2016).
12. G. Jasiński, A. Strzelczyk, **P. Kalinowski**, Ł. Woźniak, Techniques of acquiring additional features of the responses of individual gas sensors, Proc. SPIE 10161, 14th International Conference on Optical and Electronic Sensors, (2016).
 13. P. Kalinowski, Ł. Woźniak, G. Jasiński, P. Jasiński, Time – window based features extraction from temperature modulated gas sensors for prediction of ammonia concentration, Proc. 21st European Microelectronics and Packaging Conference, IEEEExplore (w druku)

Pozostałe publikacje

14. **P. Kalinowski**, Ł. Woźniak, A. Strzelczyk, G. Jasiński, Identification of volatile compounds based on the electrocatalytic gas sensor responses, Microelectronics Materials and Technologies Vol.1, Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, 135-148 (2012).
15. **P. Kalinowski**, E. Ardanowska, A. Strzelczyk, G. Jasiński, Toxic gases identification using electrocatalytic sensor response and artificial neural network, ICT Young 2013: III konferencja Studentów i Doktorantów Elektroniki, Telekomunikacji, Informatyki, Automatyki i Robotyki : materiały konferencyjne, Gdańsk, 24-25.05.2013, Wydział Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki, PG. - Gdańsk : ICT Young, 315-320 (2013).
16. E. Ardanowska, **P. Kalinowski**, G. Jasiński, Wykorzystanie sztucznych sieci neuronowych do analizy odpowiedzi matryc czujników gazu, ICT Young 2013: III konferencja Studentów i Doktorantów Elektroniki, Telekomunikacji, Informatyki, Automatyki i Robotyki : materiały konferencyjne, Gdańsk, 24-25.05.2013, Wydział Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki, PG. - Gdańsk : ICT Young, 361-366 (2013).
17. **P. Kalinowski**, K. Murawska, Ł. Woźniak, G. Jasiński, P. Jasiński, Liniowe i nieliniowe modele wielowymiarowej kalibracji do predykcji stężenia substancji z pomiarów woltamperometrycznych, XVIII Krajowa Konferencja Naukowa Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna, Gdańsk, 10-12.10.2013, 1-7 (2013).
18. **P. Kalinowski**, G. Jasiński, Application of Multiplicative Drift Correction and Component Correction methods on simulated gas sensor array responses, PhD Interdisciplinary Journal 1 2013, 99-105 (2013).

Pozostałe publikacje indeksowane w JCR oraz Web of Science, związane pośrednio z tematyką rozprawy

19. D. Szumińska, M. Szopińska, S. Lehmann-Konera, Ł. Franczak, S. Chmiel, **P. Kalinowski**, Ż. Polkowska, Water chemistry of tundra lakes in the periglacial zone of the Bellsund Fjord (Svalbard) in the summer of 2013, Science of the Total Environment (w druku)
20. K. Dunst, K. Cysewska, **P. Kalinowski**, P. Jasiński, Polypyrrole based gas sensor for ammonia detection, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 104 (1), 012028 (2015).

Wystąpienia konferencyjne

1. Toxic gases identification using electrocatalytic sensor response and artificial neural Network. Konferencja ICT Young 2013: III konferencja Studentów i Doktorantów Elektroniki, Telekomunikacji, Informatyki, Automatyki i Robotyki, Gdańsk, 24-25.05.2013.
2. Application of Multiplicative Drift Correction and Component Correction methods on simulated gas sensor array responses. Konferencja Biotech, Gdańsk, 27-29.06.2013.
3. Liniowe i nieliniowe modele wielowymiarowej kalibracji do predykcji stężenia substancji z pomiarów woltamperometrycznych. XVIII Krajowa Konferencja Naukowa Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna, Gdańsk, 10-12.10.2013.
4. Determination of drug content based on voltammetric measurements and multivariate data analysis, Konferencja Biotech, Gdańsk, 04-05.07.2014.
5. A calibration model for gas sensor array in varying environmental conditions. 38th International Conference of IMAPS-CPMT, Poland, Czarna 1-4, 21-24.09.2014.
6. Extraction and evaluation of gas-flow-dependent features from dynamic measurements of gas sensors array. 14th International Conference on Optical and Electronic Sensors (COE16), Poland, Gdańsk – Sobieszewo, 19-22.06.2016.
7. Features extraction from electrocatalytic gas sensor responses, 14th International Conference on Optical and Electronic Sensors (COE16), Poland, Gdańsk – Sobieszewo, 19-22.06.2016
8. Compensation of humidity influence on gas sensors responses using dynamic measurements and data processing, 40th International Microelectronics and Packaging Conference IMAPS-CPMT Poland 2016, Zamek Książ, Wałbrzych, 25-28.09.2016
9. Time – window based features extraction from temperature modulated gas sensors for prediction of ammonia concentration, 21st European Microelectronics and Packaging Conference, Poland, Warsaw, 10 – 13.09.2017